

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 3 luglio 1904.

Fisiologia. — *L'azione fisiologica dell'alcool a grandi altezze.*

Nota del Socio A. Mosso e del prof. G. GALEOTTI.

Il titolo di questa Nota dice chiaramente lo scopo delle nostre ricerche: per ora vogliamo solo esporre il metodo col quale abbiamo sperimentato, prima a Torino e poi sulla vetta del Monte Rosa: quanto ai risultati, non potendo riferirli integralmente senza il corredo di numerosi tracciati, ci limitiamo a riassumerne ora i dati più importanti, e rimandiamo ad altra pubblicazione la stampa dei documenti ottenuti col metodo grafico. Gli scritti sull'azione fisiologica dell'alcool sono tanto numerosi che dobbiamo tralasciare ogni accenno alla letteratura su tale argomento.

Le nostre esperienze furono fatte nel seguente modo: la persona esaminata, che fu sempre il Galeotti, si coricava sopra un letto da campo, tenendo la parte superiore del tronco e la testa leggermente sollevata, in modo da trovarsi in posizione comoda. Questo ottenevasi facilmente per mezzo di uno snodo nel letto da campo e di due catenelle, così che in tutte le esperienze il soggetto stette sempre colla stessa inclinazione.

Dopo un'ora di riposo in questa posizione, si misurava la temperatura rettale: quindi si applicavano due pneumografi doppî, uno sul torace, all'altezza delle mammelle, l'altro sull'addome in corrispondenza dell'ombellico.

Questi tracciati sono interessanti, non solo pel raffronto tra il respiro toracico e l'addominale, ma anche per le esperienze che vennero fatte coll'arresto del respiro. Finite le operazioni col metodo grafico, si copriva la faccia con una maschera di guttaperca, modellata sul volto del Galeotti, simile a quella rappresentata nella fig. 2 della Nota da uno di noi pubblicata in questa stessa Accademia⁽¹⁾. Tale maschera, fissata per mezzo di una cinghia, aveva sul bordo in contatto colla pelle un poco di mastice da vetrai, ramollito con vasellina, in modo che chiudesse ermeticamente e la corrente dell'aria respirata passava tutta pel tubo, grosso quanto la trachea, che stava impiantato nella maschera in corrispondenza delle narici. Per dare alla corrente una direzione costante, che ci permettesse di raccogliere l'aria espirata, ci servimmo di due valvole applicate direttamente sulla maschera, fatte con un tubo di vetro che aveva una fessura chiusa da una membrana sottile, come la sierosa di un pezzo di intestino. Queste valvole, che vennero pure adoperate dal prof. Zuntz, si trovano rappresentate in uno scritto recente del prof. Durig⁽²⁾.

Un contatore speciale, della fabbrica Riedinger di Augsburg, il quale funzionava con una pressione di tre millimetri d'acqua e del quale conoscevamo l'esattezza delle indicazioni per ripetuti controlli, serviva a misurare la quantità dell'aria inspirata: quella espirata veniva raccolta in palloni di membrana animale, fatti dalla fabbrica Spencer e Sons di Londra, i quali vennero già descritti da uno di noi. Le analisi dell'ossigeno e dell'anidride carbonica nell'aria espirata venivano fatte col metodo di Hempel.

Tolta la maschera, si applicava sull'antibraccio il cilindro dell'idrosfigmografo, quale trovasi rappresentato nella fig. 1 dello scritto di A. Mosso: *Sulle variazioni locali del polso*⁽³⁾.

Chiuso con mastice l'antibraccio nel cilindro, sospendevasi questo, per mezzo di una tavoletta di legno, alla volta della stanza e quindi riempivasi il cilindro con acqua tiepida e poi se ne chiudeva con un tappo forato l'imboccatura superiore, lasciando però un po' d'aria: per scrivere il polso mettevansi quest'aria, per mezzo di un tubo di gomma elastica, in comunicazione con un timpano registratore di Marey. I tracciati che così si ottenevano, servivano non solo per determinare la frequenza del polso, ma essi davano anche delle indicazioni esatte sui movimenti dei vasi sanguigni e sui mutamenti del polso.

Mentre l'idrosfigmografo rimaneva in situ, il prof. Galeotti beveva 40 c.³ di alcool assoluto in 250 c.³ di acqua: per non essere abituato agli alcoolici egli era specialmente adattato a servire come soggetto in tale studio.

(1) A. Mosso, *Come sulle montagne diminuisca la sensibilità per l'anidride carbonica*. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XIII, 1^o sem. 1904, fasc. 10.

(2) Archiv. f. Anat. u. Physiol. 1902, pag. 261.

(3) R. Accademia delle scienze di Torino, novembre 1877.

Con questo metodo furono eseguite due esperienze a Torino e due nella Capanna Regina Margherita e per ciascuna di esse impiegavasi circa tre ore. Bevuto l'alcool, aspettavasi mezz' ora, affinchè si manifestassero gli effetti fisiologici di questa sostanza. Scritte le modificazioni della forma del polso e dei movimenti dei vasi sanguigni prodotti dall'alcool, si levava l'idrosfigmografo dall'antibraccio, si applicavano i due pneumografi doppî sul torace e sull'addome e tornavasi a scrivere il respiro e a provare gli effetti di un arresto del medesimo. Applicata quindi la maschera e le valvole, si misurava, per mezzo del contatore, il valore dell'inspirazione media e la quantità dell'aria inspirata durante otto minuti. Si raccoglievano poi cinquanta litri di aria nei palloni per fare l'analisi dell'ossigeno e del CO₂; e finalmente si misurava la temperatura rettale.

L'azione fisiologica dell'alcool nell'aria rarefatta è uno studio importante, perchè esso ci apre una via a conoscere i mutamenti chimici che succedono nell'organismo per effetto della depressione barometrica. Questo problema fu già toccato nel libro che uno di noi scrisse sulla fisiologia dell'uomo sulle Alpi, e il prof. A. Benedicenti fece, nel Laboratorio fisiologico di Torino, delle ricerche sull'influenza che la depressione atmosferica esercita sulla eliminazione del cloroformio dai polmoni (¹). Avendo trovato che il cloroformio si elimina più rapidamente dagli animali sottoposti a forti depressioni barometriche, il prof. A. Mosso pregava il dott. Carlo Foà di continuare queste ricerche nella quarta spedizione al Monte Rosa. La somministrazione del cloroformio veniva fatta, iniettando nel peritoneo delle dosi di cloroformio di poco inferiori alle mortali. Portammo con noi sul Monte Rosa le cavie per tali indagini, ma ci mancò il tempo per effettuarle. Il dott. Carlo Foà si propone di riprendere tale studio, usando metodi quantitativi più esatti di quelli che non potesse fino ad ora disporre per l'esame dell'aria espirata a pressione normale e nell'aria rarefatta.

ESPERIENZA 1^a (fatta su G. Galeotti).

Torino, 18 luglio.

Temperatura dell'ambiente 24°,5. Pressione barometrica 741.

Ore 8,30. Il soggetto si corica sul letto da campo. Temp. rettale 36°,6. Si prendono due tracciati del respiro. 12 respirazioni al minuto. Vi è parallelismo tra le escursioni toracica e addominale. La massima pausa respiratoria con chiusura delle narici è di circa 8 secondi, ad essa segue una sola inspirazione profonda e poi subito il respiro ritorna normale, tanto nell'ampiezza quanto nella frequenza.

(¹) Archives ital. de Biologie, XXIV, pag. 377.

Ore 9. Si mette la maschera per la determinazione della quantità dell'aria inspirata. Da due esperienze successive si ottengono i seguenti risultati:

In 4 minuti ha respirato litri:

1 ^a esperienza	47,6	} media 44,3
2 ^a "	41,1	

L'aria espirata in due minuti, raccolta in un pallone, ha la seguente composizione centesimale riguardo all'O e al CO₂:

CO ₂ %	O %
2,40	18,85

Ore 9,22. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e quindi si scrive il polso.

Pulsazioni in 1 min. 68. Il polso è regolare; sono ben visibili le oscillazioni secondearie.

Ore 9,27. Beve 40 c.³ di alcool assoluto, diluiti con 250 c.³ di acqua. L'idrosfigmografo resta a posto e si lascia scrivere di tanto in tanto la penna per vedere come si modifica il polso. Dopo circa 8 minuti il polso è un po' più frequente e più valido e si può constatare un leggero innalzamento dell'acqua nel tubo verticale dell'idrosfigmografo, il che corrisponde ad uno stato di paralisi vasale. Dopo 20 minuti le modificazioni del polso sono massime. La frequenza non è aumentata, ma l'altezza dell'onda primitiva è considerevolmente maggiore (di circa 1/3); essa salisce anche più rapidamente ed inoltre appare un marcato dicrotismo. Nell'insieme il polso rassomiglia in questo momento ad un polso febbrile.

Ore 10,5. Tolto l'idrosfigmografo, si pongono i pneumografi e si prende nuovamente il tracciato del respiro toracico e addominale.

Il respiro è più frequente: 22 respirazioni al minuto.

La escursione toracica è meno ampia dell'addominale ed anticipa su di questa. La massima pausa respiratoria, con chiusura delle narici, è più breve (4-5 secondi). Alla pausa sussegue una sola inspirazione profonda e quindi il respiro ritorna subito come prima.

Ore 10,12. Si applica la maschera con il contatore per la determinazione della quantità d'aria inspirata.

In 4 minuti inspira litri:

1 ^a esperienza	61,2	} media 56,3
2 ^a "	51,4	

L'analisi dell'aria espirata, raccolta in un pallone durante 2 minuti, dà:

CO ₂ %	O %
2,01	18,91

Ore 10,37. Temperatura rettale 36°,8. Termina l'esperienza.

I fenomeni subbiettivi, registrati durante l'esperienza dopo l'ingestione dell'alcool, si possono così riassumere: Senso di calore allo stomaco e alla faccia; battito alle tempie; leggera cefalea frontale; stato di eccitazione; desiderio di movimento e di parlare; leggera confusione delle idee.

ESPERIENZA 2^a (fatta su G. Galeotti).

Torino, 22 luglio.

Temperatura dell'ambiente 26°. Pressione barometrica 745.

Ore 8,20. Si corica nel letto da campo. Temp. rettale 36°,9. Si prendono i tracciati del respiro toracico e addominale. 12 respirazioni al minuto. L'arresto spontaneo della respirazione, con chiusura delle narici, non dura più di 10-12 secondi. Alla pausa segue una inspirazione più profonda dell'altra e poi il respiro torna normale per frequenza e profondità.

Ore 8,40. Si applica la maschera per la determinazione dell'aria inspirata. Da due esperienze risulta che in 4 minuti inspira litri:

1 ^a esperienza	43,7	} media 43,4
2 ^a " 	43,2	

L'analisi dell'aria espirata, raccolta in un pallone durante 2 minuti, dà per risultato:

CO ² %	O %
1,8	19,45

Ore 9. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e si scrive il polso normale. Pulsazioni al minuto 64.

Ore 9,13. Il soggetto beve 40 c.³ di alcool diluito con circa 250 c.³ di acqua. Tutto rimane nelle condizioni di prima e di tratto in tratto si scrive il polso, di cui così si possono constatare le modificazioni che mano a mano si vanno manifestando. Dopo circa 30 minuti l'ampiezza del polso è considerevolmente aumentata ed è apparso un notevole dicrotismo, per cui anche in questa esperienza il polso assume un aspetto febbrile. Però la frequenza è rimasta invariata.

Ore 9,53. Tolto l'idrosfigmografo, si applica la maschera in comunicazione col conduttore, a fine di determinare la quantità dell'aria inspirata.

In 4 minuti inspira litri:

1 ^a esperienza	50,1	} media 48,2
2 ^a " 	46,8	

L'aria espirata contiene 19,45 % di O. La determinazione del CO² non fu, per errore, eseguita.

Ore 10,20. Si prende il tracciato del respiro toracico e addominale e si nota subito una maggior frequenza del respiro (24 resp. al min.) che però è assai meno profondo. La durata dell'arresto spontaneo del respiro è più breve, giacchè non sorpassa i 6-8 secondi. Anche ora all'arresto del respiro segue una sola inspirazione profonda e poi il respiro riprende l'andamento di prima.

Ore 10,30. Temperatura rettale 37°,0. Termina l'esperienza.

I fenomeni subbiettivi registrati durante questa esperienza, dopo l'ingestione dell'alcool, si possono così riassumere: Senso di calore allo stomaco e in tutta la superficie del capo. Battito alle tempie e maggiore impulso cardiaco. Cefalea frontale e leggera confusione nelle idee. Sensazione di fiacchezza nelle gambe. Da principio agitazione, poi un po' di depressione e desiderio di riposo.

ESPERIENZA 3^a (fatta su G. Galeotti).

Capanna Regina Margherita, altitudine 4560 m., 17 agosto.

Temperatura ambiente 12°,5. Pressione barometrica 435.

Il soggetto prese il caffè la mattina alle 8. Alle 11 mangia un pezzo di pane con un po' di carne. Dorme circa 1/2 ora e, dopo 1 ora di riposo, si incomincia l'esperienza.

Ore 1,30. Temperatura rettale 36°,8. Si prende il tracciato del respiro. Respirazioni 16 al minuto. Si vede che anche nella veglia il respiro tende ad essere periodico, perché periodicamente si alternano inspirazioni più o meno profonde. L'arresto spontaneo della respirazione dura 13-14 secondi e ad esso seguono in genere tre inspirazioni profonde, dopo le quali il respiro ritorna come prima.

Ore 1,40. Applicata la maschera, essa viene messa in comunicazione col contatore. Si determina quanta aria viene inspirata ad ogni atto respiratorio durante 15 minuti.

1^o minuto: c.^s 910 614 977 720 720 771 874 797 797 720 642 669 745 874 669
2^o " " 900 720 617 617 848 669 565 694 720 591 617 823 591 642 565

In 4 minuti inspira litri 46,8.

L'analisi dell'aria espirata, raccolta in un pallone durante 2 minuti, dà per risultato:

CO ₂ %	O %
2,52	17,99

Ore 2. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e si scrive il tracciato del polso. Pulsazioni al minuto 74.

Ore 2,10. Il soggetto beve 40 c.^s di alcool, mescolati a 150 di acqua e di tratto in tratto si scrive il tracciato del polso. Si nota dapprima una leggera contrazione vasale a cui succede una leggera dilatazione, ma poi non si mostrano più modificazioni nello stato dei vasi. Il polso poi non si modifica affatto, e anche dopo 30 minuti, il tracciato è identico a quello fatto prima dell'ingestione dell'alcool.

Ore 2,50. Tolto l'idrosfigmografo, si pone nuovamente la maschera in comunicazione col contatore e si determina la quantità d'aria inspirata ad ogni atto respiratorio per quindici minuti di seguito, in due volte.

1^o minuto: c.^s 591 565 874 720 565 745 694 771 669 720 745 540 411 591 694 514
2^o " " 617 694 540 514 669 591 591 540 591 591 617 514 565 565 591

In 4 minuti inspira litri 42,9.

L'analisi dell'aria espirata dà per risultato:

CO ₂ %	O %
2,87	18,1

Ore 3,10. Si prende il tracciato del respiro toracico e addominale. Respirazioni 16 al minuto. Non vi è alcun accenno alla periodicità. L'arresto volontario del respiro dura 12-14 secondi: alla pausa succedono 3 o 4 respirazioni profonde, poi le escursioni toraciche e addominali ritornano come prima.

Ore 3,25. Termina l'esperienza. Temperatura rettale 36°,8.

Si è così potuto constatare in questa esperienza che, a differenza di ciò che fu osservato a Torino, l'ingestione dell'alcool non ha portato nel respiro e nel polso modificazioni degne di nota. Anche le condizioni del respiro si mantengono invariate. Quanto ai fenomeni subbiettivi, fu notato soltanto un senso di bruciore allo stomaco ed un po' di sonnolenza. Non vi fu cefalea, né senso di maggior impulso cardiaco, né annebbiamento delle idee.

ESPERIENZA 4^a (fatta su G. Galeotti).

Capanna Regina Margherita, altitudine 4560 m., 23 agosto.

Temperatura dell'ambiente 11°. Pressione barometrica 429.

Ore 10,15. Preso il caffè dopo le 8. Il soggetto si corica e dopo 10 minuti di riposo si scrive il tracciato del respiro. 15 respirazioni al minuto. Nell'andamento del respiro vi è un lieve accenno alla formazione di periodi di maggiore o minore attività. La durata dell'arresto volontario è di circa 12 secondi.

Ore 10,30. Si mette la maschera in comunicazione col contatore per la determinazione della quantità dell'aria inspirata ad ogni atto respiratorio, per 15 minuti consecutivi, in 2 volte.

1^o minuto: c.^a 797 494 1002 977 694 642 900 642 642 642 797 745 642 — —

2^o " " 642 540 514 745 694 514 411 669 669 565 565 617 411 771 540

In 4 minuti inspira litri 42,4 di aria.

L'analisi dell'aria inspirata dà per risultato:

CO ₂ %	O %
1,11	19,85

Ore 11,45. Si adatta l'idrosfigmografo all'avambraccio destro e si scrive il polso normale. Pulsazioni 65 al minuto.

Ore 11,53. Il soggetto beve 40 c.^a di alcool assoluto, allungati con 160 c.^a di acqua, e, senza modificare affatto le condizioni dell'esperienza, si seguita a scrivere di tratto in tratto il polso, che neppur dopo mezz'ora appare affatto modificato, né nella forma, né nella frequenza (66 pulsazioni). Non vi è stata neppure contrazione, né dilatazione dei vasi.

Ore 12,46. Tolto l'idrosfigmografo si mette la maschera in unione col contatore e si determina la quantità dell'aria inspirata ad ogni atto respiratorio per due volte di 15 minuti ciascuna.

1^o minuto: c.^a 745 411 514 1054 745 797 848 669 823 874 720 540 426 977 720

2^o " " 1024 720 874 1049 823 797 1002 797 669 617 797 642 617 797 —

L'aria inspirata in 4 minuti è 43,7 litri.

L'analisi dell'aria espirata dà per risultato:

CO ₂ %	O %
1,61	19,15

Ore 13. Si prende il tracciato del respiro. Respirazioni 15 al minuto. Le escursioni toraciche e addominali appaiono assai regolari e non vi si vede alcun accenno alla periodicità. La durata dell'arresto volontario del respiro è di circa 12 secondi.

Ore 13,15. Temperatura rettale 36°,7. Termina l'esperienza.

Anche questa volta l'ingestione di 40 c.³ di alcool non ha prodotto alcun fenomeno subbiettivo ed il soggetto si trovava, anche al termine dell'esperienza, in condizioni perfettamente normali, eccettuata soltanto una sensazione di bruciore allo stomaco, che scomparve subito dopo l'ingestione di un po' di cibo.

Riassumiamo nella tabella seguente i risultati di queste esperienze:

	ESPERIENZE FATTE A TORINO				ESPERIENZE fatte alla Capanna Regina Margherita			
	Esperienza 1 ^a		Esperienza 2 ^a		Esperienza 3 ^a		Esperienza 4 ^a	
	Prima dell'in- gestione dell'al- cool	dopo	prima	dopo	prima	dopo	prima	dopo
Temperatura rettale . . .	36,6	36,8	36,9	37	36,8	36,8	—	36,7
N. ^o delle pulsazioni in un minuto	68	68	64	68	74	74	65	66
Modificazioni del polso	—	aumento dell'onda primitiva, dicrotismo	—	aumento dell'onda primitiva, dicrotismo	—	nessuna modifica- zione	—	nessuna modifica- zione
N. ^o delle respirazioni in un minuto	12	21	12	24	15	16	15	15
Quantità dell'aria inspi- rata in 4 minuti (litri)	44,3	56,3	43,4	48,2	46,8	42,9	42,4	43,7
CO ² % dell'aria espirata	2,40	2,01	1,8	—	2,52	2,87	1,11	1,61
O % dell'aria espirata . .	18,85	18,91	19,45	19,45	17,99	18,1	19,85	19,15
CO ² espirata in 1 min. c. ³	266	283	195	—	295	308	117	175
Quoziente respiratorio .	0,127	0,106	0,092	—	0,140	0,159	0,056	0,084
Durata dell'arresto vo- lontario del respiro .	8''	4"-5"	10"	6"-8"	13"-14"	12"-14"	12"	12"

Se si esaminano le esperienze fatte a Torino si vede subito che la ingestione di 40 c.³ di alcool ha determinato i seguenti fenomeni:

- 1) Un leggero aumento della temperatura rettale.
- 2) Un aumento dell'impulso cardiaco e una diminuzione nella tensione delle pareti vasali, fino a produrre un vero e proprio dicrotismo.
- 3) Un aumento considerevole nella frequenza del respiro, che da altra parte diviene meno profondo.

4) Un aumento nella quantità dell'aria inspirata nella unità di tempo.
5) Un lieve aumento nella quantità di CO₂ espirata nell'unità di tempo (Esp. 1^a).

6) Si è confermato in queste esperienze quanto uno di noi aveva già dimostrato nei suoi precedenti scritti che cioè, malgrado la rarefazione, si respira sulla vetta del Monte Rosa un volume di aria uguale a quello che respirasi a Torino.

7) L'aumento dell'aria inspirata nell'unità di tempo, così manifesto a Torino, dopo l'ingestione dell'alcool, è mancato nella Capanna Regina Margherita per la stessa dose di 40 c.³ di alcool.

8) L'arresto del respiro, già straordinariamente breve nel Galeotti, diviene anche più breve per l'azione dell'alcool, con un insieme di fenomeni subbiettivi che indicano uno stato di eccitazione del sensorio e che preludiano alla vera ebbrezza alcoolica.

9) La durata nell'arresto del respiro diviene, nel Galeotti, più lunga sulla vetta del Monte Rosa di quello che non fosse a Torino.

Il quadro delle osservazioni fatte a Torino sull'azione fisiologica dell'alcool, concorda con quanto è stato prima trovato dagli autori che si occuparono di questo studio: ma i fenomeni che noi osservammo sulla vetta del Monte Rosa sono assai diversi. Infatti mancò l'elevazione della temperatura rettale, e non vi fu alcuna modificazione nel polso, nei vasi sanguigni e nella meccanica del respiro. La quantità di CO₂ espirata nella unità di tempo è aumentata, come nelle esperienze fatte a Torino.

Le sensazioni subbiettive si riducono poi a quasi nulla, dimodochè si può dire che, mentre a Torino 40 c.³ di alcool bastavano per produrre uno stato di eccitazione quasi confinante con l'ebbrezza, nella Capanna Regina Margherita la stessa quantità d'alcool non produceva alcun effetto.

È degno anche di nota che il tempo di arresto volontario del respiro era in condizioni normali più lungo nella Capanna Regina Margherita che non a Torino, e che non si abbreviò sotto l'influenza dell'alcool, come vedemmo avvenire nelle prime due esperienze fatte in pianura.

Come spiegare questa diminuzione dell'influenza dell'alcool sull'organismo a grandi altezze? Si può credere che, dato l'aumento degli scambi respiratori per la diminuita pressione barometrica, si elimini l'alcool più rapidamente per la via polmonare? Non avendo potuto fare determinazioni della quantità d'alcool che si può trovare nell'aria espirata, ci è impossibile rispondere direttamente a tale questione, ma se si tiene conto che tale quantità è assai piccola, e secondo Atwater solo di 1 a 2 % (1), non si può ammettere che per questa via venga eliminato tanto prestamente tutto, l'alcool in modo

(1) Atwater and Benedict, *An experimental inquiry regarding the nutritive value of alcohol*. Memoires of the national Academy of Sciences. Washington, 1902.

da sottrarre i centri nervosi all'azione di esso. Non ci resta quindi altra spiegazione se non di ammettere che le cellule nervose, tanto del sensorio, quanto dei centri della circolazione e della respirazione, divengano a grandi altezze meno sensibili all'alcool, in modo che la loro funzione, allorchè passano nel sangue quantità di questa sostanza che normalmente son sufficienti a produrre una spiccatissima azione.

Fisica matematica. — Sopra i conduttori cavi. Nota di E. ALMANSI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Sia C un conduttore che occupi lo spazio S (fig. I). Supponiamo che si possa sulla superficie σ del conduttore tracciare una linea chiusa l (di cui in figura si vedono le tracce nei punti A , B), e nello spazio esterno ad S costruire una superficie ω limitata dalla linea l , in modo che ω re-

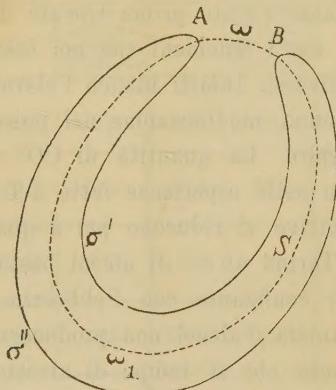


FIG. 1.

sulti molto piccola rispetto all'una e all'altra delle due parti in cui la linea l divide la superficie σ .

Noi diremo allora che C è un conduttore *cavo*.

Denotando con σ' e σ'' le due parti in cui la superficie σ è divisa dalla linea l , e precisamente con σ' quella che si trova nell'interno della superficie chiusa formata da σ'' ed ω , potremo chiamare σ' la superficie *interna*, σ'' la superficie *esterna* del conduttore.

Il conduttore C contenga una massa elettrica E in equilibrio, non soggetta all'azione di masse esterne. Per semplicità supporremo uguale ad 1 il potenziale del conduttore.

Indichiamo con e quella porzione della massa E che si trova sopra σ' .

Se la superficie del conduttore si trasformasse in modo che, pure restando σ' finita, ω si riducesse ad un punto, avremmo, al limite, $e = 0$. Quando ω sia piccolissima rispetto a σ' , e sarà piccolissima rispetto ad E ; e noi ci possiamo proporre di determinare dei limiti tra i quali e debba esser compresa. A questa ricerca è dedicata, in parte, una pregevole Memoria del Robin (¹). Ma si possono ottenere delle formule più generali di quelle a cui esso perviene, e dedurre da tali formule alcuni teoremi relativi al valore di e , che dalle formule del Robin non potrebbero dedursi: ciò che appunto farò vedere in questa Nota.

2. Diciamo U il potenziale della massa E in equilibrio sulla superficie del conduttore; h denoti la densità in un punto qualunque di σ : noi supporremo h ovunque finita e continua. Sieno poi m_1, m_2, \dots ecc. delle masse situate in punti qualsiasi dello spazio, V il loro potenziale, U_i il valore di U nel punto occupato dalla massa m_i .

Applicando una nota formula di reciprocità fra le masse e i potenziali, avremo:

$$\int_{\sigma} V h d\sigma = \Sigma U_i m_i.$$

Se tutte le masse m_i si trovano nello spazio S occupato dal conduttore, ove per ipotesi è $U = 1$, sarà, detta M la loro somma:

$$(1) \quad \int_{\sigma} V h d\sigma = M$$

Più in generale questa formula vale per qualunque funzione V che sia armonica e regolare nello spazio esterno ad S , e si comporti all'infinito come una funzione potenziale, anche se essa presenta delle discontinuità sulla superficie σ . In tal caso V non si può considerare come il potenziale di una massa ordinaria: ma la formula (1) sussiste, ove s'intenda la quantità M definita dalla formula

$$M = \lim_{\rho \rightarrow \infty} (\varrho V),$$

ϱ denotando la distanza contata da un punto fisso dello spazio. Per sempli-

(¹) G. Robin, *Sur la distribution de l'électricité à la surface des conducteurs fermés et des conducteurs ouverts* (Annales de l'École normale supérieure, 3^e série, t. III, Supplément; 1886). — V. anche: *Oeuvres scientifiques de G. Robin, réunies et publiées par L. Baffy*, pag. 78.

cità diremo sempre che V è il potenziale della *massa* M situata nel conduttore.

Se $M = 0$, avremo

$$(2) \quad \int_{\sigma} V h d\sigma = 0.$$

In particolare questa formula varrà quando V rappresenti il potenziale di un *doppio strato* disteso sopra una superficie ω_1 situata nello spazio S : giacchè in tal caso si ha appunto $M = \lim_{\rho \rightarrow \infty} (\rho V) = 0$.

Come caso ancora più particolare essa varrà quando il *momento* del doppio strato sia ovunque uguale ad 1, vale a dire quando V rappresenti l'*angolo solido* secondo cui è veduta dai punti di σ una delle due faccie della superficie ω_1 : la qual superficie potrà anche ridursi a coincidere con σ .

3. Sia la superficie ω_1 limitata dalla stessa linea l da cui è limitata la superficie ω (fig. I), in modo da formare con ω una superficie chiusa Ω ; V denoti l'angolo secondo cui è veduta la faccia *interna* di ω_1 , ossia quella rivolta verso l'interno di Ω .

Applichiamo la formula (2), osservando che la superficie ω è costituita dalle due parti σ' e σ'' ; avremo:

$$\int_{\sigma'} V h d\sigma' + \int_{\sigma''} V h d\sigma'' = 0.$$

Diciamo θ l'angolo secondo cui è veduta da un punto qualunque di σ la faccia *interna* di ω . Nei punti di σ' sarà $V + \theta = 4\pi$, quindi $V = 4\pi - \theta$; nei punti di σ'' , $V + \theta = 0$, quindi $V = -\theta$. Onde la formula precedente potrà scriversi:

$$\int_{\sigma'} [(4\pi - \theta) h d\sigma' - \int_{\sigma''} \theta h d\sigma''] = 0,$$

od anche:

$$4\pi \int_{\sigma'} h d\sigma' = \int_{\sigma'} \theta h d\sigma' + \int_{\sigma''} \theta h d\sigma'' = \int_{\sigma} \theta h d\sigma.$$

Ma $\int_{\sigma'} h d\sigma' = e$; dunque:

$$(3) \quad e = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \theta h d\sigma.$$

Il Robin, stabilita questa formula, ne deduce due limiti tra i quali deve esser compresa la massa e . Sieno θ_1 e θ_2 il minimo ed il massimo valore di θ nei punti di σ . Per una nota proprietà sulla distribuzione di

equilibrio, avendo supposto nel conduttore $U = 1$, sarà ovunque $h > 0$; quindi:

$$\frac{\theta_1}{4\pi} \int_{\sigma} h d\sigma \leq e \leq \frac{\theta_2}{4\pi} \int_{\sigma} h d\sigma$$

ossia

$$(4) \quad \frac{\theta_1}{4\pi} \leq \frac{e}{E} \leq \frac{\theta_2}{4\pi}$$

le quali relazioni sussisteranno qualunque sia il potenziale del conduttore, dovendo e esser proporzionale ad E .

Ma dalla formula (3) si possono, in infiniti altri modi, ottenere due limiti per la massa e .

Denotiamo infatti con M_0 una massa situata nel conduttore, il cui potenziale V_0 nei punti di σ sia uguale a θ . Sarà per la formula (1):

$$(5) \quad \int_{\sigma} \theta h d\sigma = M_0,$$

quindi:

$$(6) \quad e = \frac{M_0}{4\pi}.$$

Otteniamo così la massa e espressa mediante questa nuova massa M_0 , il cui potenziale V_0 assume nei punti di σ valori noti.

Sieno ora V_1 e V_2 i potenziali di due masse M_1 , M_2 , comunque distribuite nel conduttore, ma in modo che in tutti i punti di σ sia:

$$(7) \quad V_1 \leq \theta, \quad V_2 \geq \theta.$$

Avremo al solito:

$$\int_{\sigma} V_1 h d\sigma = M_1, \quad \int_{\sigma} V_2 h d\sigma = M_2;$$

quindi, per le formule (5) e (7):

$$M_1 \leq M_0 \leq M_2,$$

e per la (6):

$$(8) \quad \frac{M_1}{4\pi} \leq e \leq \frac{M_2}{4\pi}.$$

In particolare, assumendo nei punti di σ $V_1 = \text{cost.} = \theta_1$, $V_2 = \text{cost.} = \theta_2$ sarà $M_1 = \theta_1 E$, $M_2 = \theta_2 E$: e ritroveremo così le formule (4).

4. Nella formula

$$e \leq \frac{M_2}{4\pi},$$

M_2 rappresenta una massa che può essere comunque distribuita nel condut-

tore, purchè il suo potenziale V_2 sia uguale a θ , o maggiore, in tutti i punti di σ . Ora noi possiamo dare ad M_2 un significato ancora più ampio.

Sia V_2 il potenziale di una massa M' comunque distribuita nello spazio S , e di altre masse m_1, m_2, \dots ecc. situate in punti esterni. Applicando la solita formula di reciprocità ai potenziali U, V_2 , e alle rispettive masse, avremo:

$$\int_{\sigma} V_2 h d\sigma = M' + \sum U_i m_i.$$

Supponiamo che le masse esterne m_1, m_2, \dots siano tutte positive (o nulle). Poichè nei punti esterni a σ U è minore di 1, sarà $\sum U_i m_i \leq \sum m_i$ onde, chiamando M_2 la massa totale $M' + \sum m_i$:

$$(9) \quad \int_{\sigma} V_2 h d\sigma \leq M_2.$$

Se nei punti di σ il potenziale V_2 è uguale a θ , o maggiore, sarà

$$\int_{\sigma} \theta h d\sigma \leq \int_{\sigma} V_2 h d\sigma,$$

quindi per le formule (3) e (9):

$$e \leq \frac{M_2}{4\pi},$$

ove M_2 rappresenta dunque una massa che può trovarsi in parte, o totalmente, fuori di σ , purchè quella parte di M_2 che è esterna a σ sia tutta positiva: nei punti di σ il suo potenziale V_2 deve essere uguale a θ , o maggiore.

Notiamo che il segno $=$ si riferisce al solo caso che tutta quanta la massa M_2 si trovi nello spazio S , e che in tutti i punti di σ sia $V_2 = \theta$. Quando tali condizioni non sono soddisfatte, sarà certamente:

$$(10) \quad e < \frac{M_2}{4\pi}.$$

Considerazioni analoghe si potrebbero fare sulla formula $e \geq \frac{M_1}{4\pi}$: ma noi ci limitiamo a considerare la formula (10) che fornisce un limite superiore della massa e .

5. Per fare un esempio, esaminiamo il caso particolare che la linea l sia piana. Come superficie ω assumiamo la superficie piana limitata da l , che supporremo non incontri, fuori di l , la superficie del conduttore.

Diciamo (fig. II) O il centro, α il raggio del minimo cerchio giacente nel piano di l , e che racchiude questa linea, s la sfera di centro O e di raggio α , ϱ la distanza di un punto qualunque dello spazio da O .

La superficie ω essendo piana sarà veduta da un punto qualunque dello spazio sotto un angolo $\theta < 2\pi$: per conseguenza nell'interno della sfera s , ove $\varrho < \alpha$, sarà:

$$\theta < \frac{2\pi\alpha}{\varrho}$$

Sia ora A un punto situato fuori della sfera (od anche sulla sua superficie). Consideriamo il cono tangente alla sfera col vertice in A , e diciamo α

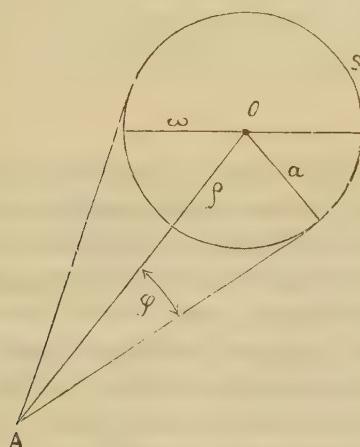


FIG. 2.

l'angolo solido al vertice del cono. Dal punto A l'area ω sarà veduta sotto un angolo $\theta < \alpha$.

L'angolo solido α può esprimersi in funzione dell'angolo φ compreso tra la retta OA e una generatrice del cono. Si trova: $\alpha = 2\pi(1 - \cos \varphi)$. Dunque in tutti i punti come A :

$$\theta < 2\pi(1 - \cos \varphi),$$

e a maggior ragione, essendo $\cos \varphi \geq 0$:

$$\theta < 2\pi(1 - \cos \varphi)(1 + \cos \varphi).$$

Ma $(1 - \cos \varphi)(1 + \cos \varphi) = 1 - \cos^2 \varphi = \sin^2 \varphi = \left(\frac{\alpha}{\varrho}\right)^2 < \frac{\alpha}{\varrho}$ (poichè nel punto A $\varrho \geq \alpha$). Per conseguenza, anche nei punti esterni, o situati sulla superficie della sfera:

$$\theta < \frac{2\pi\alpha}{\varrho}$$

Se dunque poniamo $M_2 = 2\pi a$, $V_2 = \frac{M_2}{\varrho}$, sarà in un punto qualunque dello spazio, e in particolare sulla superficie del conduttore,

$$\theta < V_2.$$

Ma V_2 , ossia $\frac{M_2}{\varrho}$, è il potenziale della massa positiva $M_2 = 2\pi a$ situata nel punto O. Avremo quindi per la formula (10), $e < \frac{2\pi a}{4\pi}$, ossia $e < \frac{a}{2}$.

Se il potenziale del conduttore invece d'esser uguale ad 1 è uguale a P, sarà, in valore assoluto :

$$e < \frac{aP}{2}$$

Onde il teorema:

Quando un conduttore cavo, la cui cavità possa chiudersi mediante una superficie piana ω , contiene dell'elettricità in equilibrio, e P è il suo potenziale, sulla superficie interna del conduttore si trova una quantità di elettricità minore del semiprodotto del potenziale P per il raggio a del minimo cerchio circoscritto ad ω .

6. Le cose dette nei paragrafi 1-4 valgono quand'anche la superficie ω che chiude il conduttore sia costituita di più parti $\omega_1, \omega_2, \dots$, ecc.: θ rappresenterà allora la somma degli angoli secondo cui si vedono da un punto dello spazio le facce interne di queste superficie.

Nel caso che esse siano tutte piane sarà in un punto qualunque A dello spazio :

$$\theta < \frac{2\pi a_1}{\varrho_1} + \frac{2\pi a_2}{\varrho_2} + \dots$$

a_1, a_2, \dots denotando i raggi dei minimi cerchi circoscritti ad $\omega_1, \omega_2, \dots$ e $\varrho_1, \varrho_2, \dots$ le distanze dei loro centri dal punto A. Ma il secondo membro di questa formula è il potenziale delle masse positive $2\pi a_1, 2\pi a_2, \dots$ situate nei centri dei cerchi. Avremo dunque :

$$e < \frac{2\pi a_1 + 2\pi a_2 + \dots}{4\pi},$$

o più semplicemente :

$$e < \frac{\Sigma a}{2}$$

e se P è il potenziale del conduttore:

$$e < \frac{\Sigma a}{2} \cdot P$$

Per esempio: *in un conduttore formato da un cilindro cavo, a sezione circolare, aperto alle basi, la quantità di elettricità che si trova sulla superficie interna è sempre minore di aP , a denotando il raggio di questa superficie, e P il potenziale del conduttore.*

Fisica. — *Influenza della pressione del soffio nella elettrizzazione per gorgoglio d'aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acide e saline.* Nota del dott. UMBERTO PIVA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Lo studio dell'elettrizzazione reciproca dell'aria e dell'acqua data da lungo tempo. Nel 1890 i signori Maclean e Goto⁽¹⁾, pubblicarono i risultati dei loro esperimenti circa la elettrizzazione dell'aria prodotta da un getto di acqua battente sopra superficie solide. Senza entrare nella descrizione del metodo e degli apparecchi usati da quei fisici, dirò soltanto che essi trovarono che l'aria si elettrizza negativamente e che la sua elettrizzazione diminuisce col diminuire del pulviscolo che essa ordinariamente contiene.

Anche il Lenard⁽²⁾ intraprese il medesimo studio dal quale risultò: che l'elettrizzazione reciproca dell'aria e dell'acqua cambia di segno con l'aumentare della violenza del getto d'acqua; che questa assume generalmente il segno positivo, mentre l'aria assume quello negativo; che il fenomeno acquista proporzioni maggiori in corrispondenza alla maggiore purezza dell'acqua; che non tutti i gas si comportano come l'aria e che le soluzioni saline, cadieni attraverso l'aria, fanno cambiar di segno al fenomeno.

Gli esperimenti e le conclusioni a cui giunse il Lenard indussero J. J. Thomson⁽³⁾ ad una serie di esperimenti consimili quasi per trovare confermata la sua ipotesi di un doppio strato di elettricità sui corpi; ipotesi ch'egli aveva emessa osservando il comportamento di una scarica elettrica entro i tubi a gas rarefatto. Si pose quindi a studiare quale influenza avessero nella produzione del fenomeno sia la purezza dell'acqua, sia la natura delle soluzioni acide o saline contenute nell'acqua e del gas avviluppante le goccioline liquide non che la temperatura. Egli osservò che l'acqua pura si

⁽¹⁾ Phil. Magazine, 1890, 30, 148.

⁽²⁾ Wied. Annalen, 1892, 46, 584.

⁽³⁾ Phil. Magazine, 1894, 37, 340, 358.

elettrizza positivamente, mentre delle soluzioni acide e saline alcune fanno assumere al liquido l'elettrizzazione positiva, altre l'elettrizzazione negativa. Alcune materie coloranti, quali la rosanilina, l'eosina, il metil violetto producono effetti molto più rimarchevoli di quelli delle sostanze inorganiche prese in esame. Dal modo di comportarsi di dette materie rispetto all'elettrizzazione dedusse tre tipi di curve che sintetizzano il fenomeno.

Quasi contemporaneamente alla Memoria di J. J. Thomson ne apparve un'altra dovuta all'opera investigatrice di William Thomson (1) concernente l'elettrizzazione dell'aria allorchè questa è fatta passare attraverso l'acqua. Anche questo eminente fisico trovò che l'acqua si elettrizza positivamente e l'aria negativamente raggiungendo, durante dieci minuti d'azione del gorgoglio, il potenziale di 5,5. Volta. Dai suoi esperimenti e da quelli del Lenard e di J. J. Thomson, egli poté inferire che il fenomeno della elettrizzazione reciproca fra aria e liquido è dipendente da condizioni inerenti alla materia.

Qualche anno dopo dalla pubblicazione della Memoria di W. Thomson il dott. E. Alessandrini (2) riprese il medesimo studio e si pose a ricercare il valore del potenziale a cui poteva giungere l'elettrizzazione dell'acqua distillata pura mediante il gorgoglio d'aria priva di pulviscolo. L'indagine non fu vana perchè egli constatò che l'acqua, sotto l'azione del gorgoglio d'aria, assume un potenziale limite dipendente dallo stato della sua purezza, e cioè tanto più elevato quanto più l'acqua è pura.

In seguito a questi risultati sì importanti stimai opportuno studiare il medesimo argomento allo scopo d'investigare quale influenza avesse sulla rapidità di elettrizzazione durante una determinata unità di tempo, che scelsi il minuto primo, l'azione del gorgoglio d'aria nell'acqua pura ed in alcune soluzioni acquose di materie organiche ed inorganiche. La pressione del soffio d'aria di cui mi valsi per ottenere il gorgoglio era variabile dai 10 ai 60 centimetri di un manometro ad acqua passando, ad ogni minuto di esperimento, alla pressione successiva di 10 in 10 centimetri.

L'apparecchio che usai per tale ricerca era composto di un bicchiere della capacità di 600 centimetri cubi d'acqua e contenente 200, di un elettrometro tipo Mascart e di un soffietto così disposti. Il bicchiere di vetro sottile era isolato dal suolo mediante sostegni di paraffina e comunicava per mezzo di un corto e sottile filo di rame posto con un'estremità fra la sua base ed il sostegno isolante coperto da un foglio di stagnola, ad una coppia di quadranti dell'elettrometro, essendo la conduttività del vetro del vaso sufficiente per portare all'esterno le cariche. L'altra coppia di quadranti era posta al suolo insieme alla sua custodia, mentre l'ago veniva caricato dal polo positivo di una pila secca formata di alcune centinaia di di-

(1) Nature, 1894-95, 495.

(2) Nuovo Cimento, dicembre 1902.

schetti di carta ramata e stagnata, essendo l'altro polo in comunicazione con buona terra mediante la condottura del gas.

Superiormente al bicchiere, e sempre ad una medesima altezza dalla bocca del medesimo, era disposta una cappa entro la quale una fiammella a gas costituiva un tiraggio continuo e regolare dell'aria elettrizzata contenuta nel bicchiere. L'aria dal soffietto innanzi di essere immessa nel liquido mediante uno speciale tubo di efflusso, veniva diselettrizzata e privata di pulviscolo da un filtro formato di un grosso cilindro di ottone comunicante col suolo, contenente del cotone idrofilo e dischetti di rete metallica.

Studiai la forma del tubo di efflusso e trovai il miglior risultato adoperandone uno al quale avevo schiacciato l'orificio di uscita e lasciato due forellini opposti sulla linea dello schiacciamento, talchè il getto d'aria seguiva l'andamento di due linee divergenti.

Dopo essermi bene accertato della dipendenza del fenomeno dalla esclusiva causa del gorgoglio, passai senz'altro alle ricerche proposte mi.

A tal fine, per mettere in relazione il comportamento della elettrizzazione delle soluzioni con quello dell'acqua pura, ebbi l'avvertenza di elettrizzare la sola acqua distillata per ogni sostanza da studiare.

Nei vari esperimenti con la sola acqua distillata ottenni sempre che l'elettrizzazione della medesima era positiva, conforme alle ricerche degli altri fisici, ed il suo andamento seguiva quello di una retta passante per l'origine di due assi coordinati dei quali sull'ascissa siano indicate le pressioni del soffio d'aria, e sull'ordinata lo spostamento in milli metri della scala elettrometrica.

Un fenomeno singolare ottenni studiando le soluzioni di bicloruro e bisolfato di chinina. Nelle tabelle che seguono raccolgo i dati che si riferiscono alle caratteristiche di sei soluzioni di bicloruro di chinina e sei di bisolfato. Per quanto concerne il valore del potenziale elettrico un Volta corrisponde alla deviazione di 34 mill.

Soluzioni di bicloruro di chinina.

QUANTITÀ della sostanza contenuta in 200 cc. di acqua .	Pressioni del soffio d'aria in centimetri d'acqua						
	10	20	30	40	50	60	
	Deviazioni in millimetri della scala elettrometrica						
A gr. 0,000125	+ 38	+ 67	+ 88	+ 95	+ 94	+ 88	
B " 0,000185	+ 36	+ 39	+ 35	+ 35	+ 14	+ 3	
C " 0,000310	+ 2,0	- 5	- 28	- 57	- 96	- 129	
D " 0,068900	- 2,0	- 4,6	- 8	- 10	- 7	0	
E " 0,078900	0	- 3,0	- 4,6	- 5	- 2,5	+ 6	
F " 0,098900	0	0	+ 1	+ 2,6	+ 8	+ 18	

Soluzioni di bisolfato di chinina.

QUANTITA della sostanza contenuta in 200 cc. di acqua	Pressioni del soffio d'aria in centimetri d'acqua					
	10	20	30	40	50	60
Deviazioni in millimetri della scala elettrometrica						
A gr. 0,000100	+ 29	+ 50	+ 65	+ 76	+ 87	+ 79
B " 0,000150	+ 16	+ 25	+ 22	+ 22	+ 14	- 1
C " 0,000175	+ 10	+ 15	+ 11	+ 4	- 6	- 18
D " 0,059000	- 1	- 6	- 8,5	- 10	- 7,5	0
E " 0,076000	- 1,5	- 2,4	- 4	- 2	+ 2	+ 7
F " 0,141600	0	+ 1	+ 2	+ 5	+ 10	+ 19

Curve riferentisi alle soluzioni A, B, C, D del bicloruro di chinina.

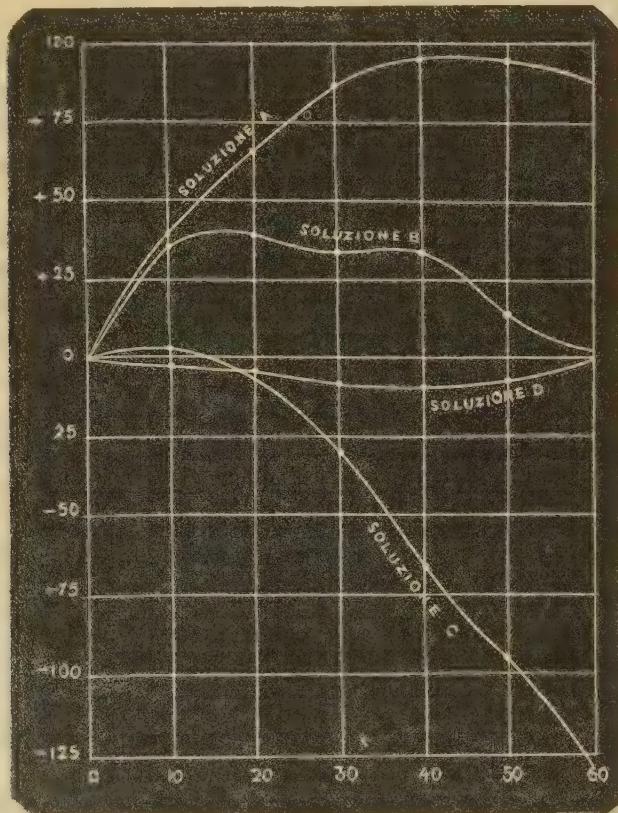


FIG. 1.

Curve riferentesi alle soluzioni E, F del bicloruro di chinina.

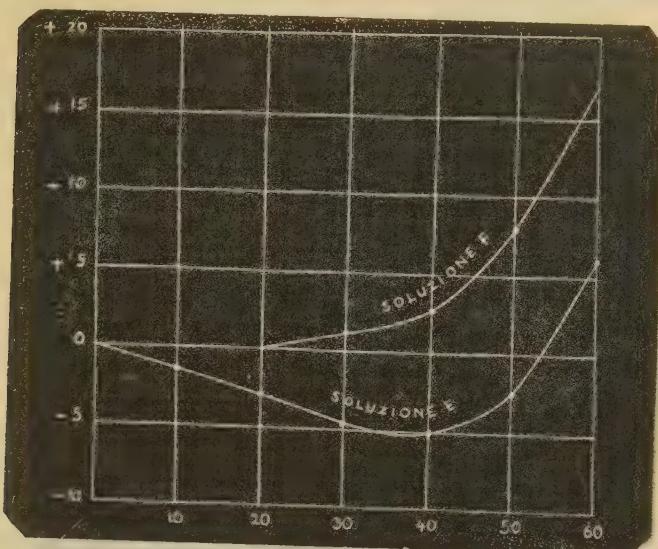


FIG. 2.

Curva riferentesi alla soluzione A di bisolfato di chinina.

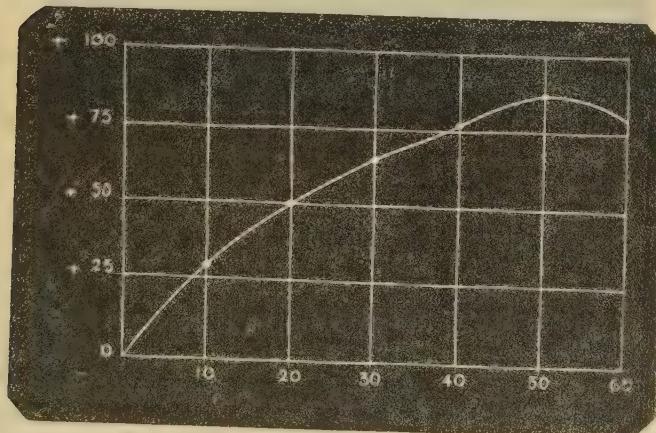


FIG. 3.

Dall'esame delle curve si nota di leggeri una grande analogia di comportamento per le soluzioni di bicloruro e di bisolfato di chinina, nonché l'effetto è ben più rimarchevole nelle soluzioni di bisolfato,

Curve riferentisi alle soluzioni B, C, D, E, F di bisolfato di chinina.

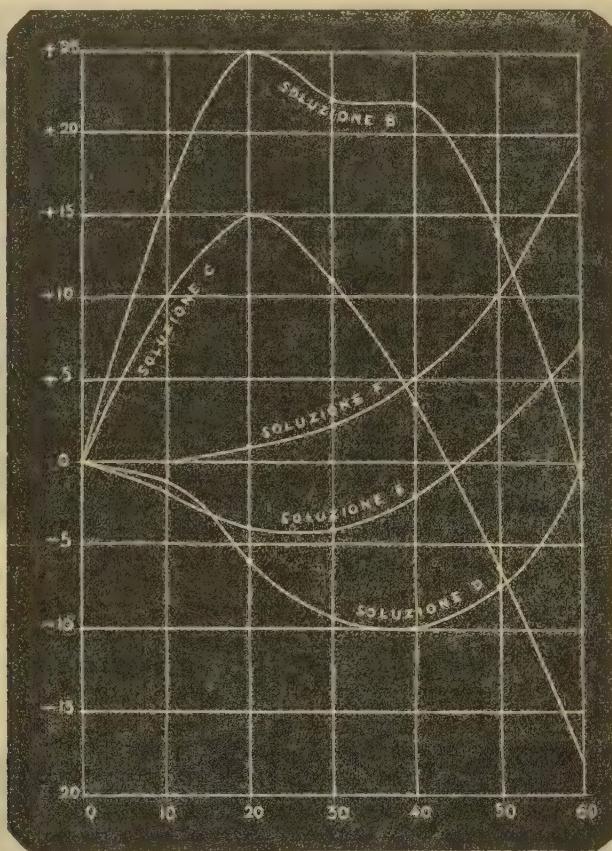


FIG. 4.

Riassumendo si può dire che per entrambi questi sali havvi dei gradi di concentrazione delle soluzioni per le quali la pressione del sofflo d'aria non solo fa diminuire l'elettrizzazione positiva della soluzione (curve B dei sali di bicloruro e bisolfato) ma fa anche mutar di segno al fenomeno, sia dal positivo al negativo (curve C riferentisi ai due sali) sia dal negativo al positivo (curve E).

Avendo esteso la mia ricerca alle soluzioni acquose di acido acetico, cloridrico, bromuro di sodio, tartrato sodico potassico ed esculina, ho potuto notare che, tanto l'esculina, nei limiti delle sue soluzioni, quanto l'acido acetico non presentano il fenomeno dianzi osservato nelle soluzioni di chinina. Anzi con l'uso delle diverse pressioni su gradi diversi di concentrazione delle soluzioni

non ho ottenuto nè un massimo di elettrizzazione, nè un mutamento di segno. L'elettrizzazione si è mantenuta sempre positiva pur diminuendo di valore.

Senonchè nelle concentrazioni molto forti di acido acetico si nota bensì l'influenza della pressione del soffio d'aria sull'effetto elettrico, ma soltanto alle pressioni superiori ai 30 centimetri di acqua.

Per quanto riguarda le soluzioni di acido cloridrico, di bromuro di sodio e di tartrato sodico-potassico, si osserva bensì un mutamento di segno sull'effetto elettrico, ma esso anzichè all'influenza della pressione del soffio di aria, deriva soltanto dal grado di concentrazione della soluzione.

Il risultato da me trovato per le soluzioni di bisolfato e bicloruro di chinina è certamente singolare e degno di nota perchè non rientra bene nelle spiegazioni che si danno per solito dei fenomeni di elettrizzazione fra gas e liquidi.

Così se l'elettrizzazione è dovuta ad una lacerazione del doppio strato elettrico di contatto fra aria e liquido, non s'intende allora come il segno della elettrizzazione dell'aria dipenda dalla violenza del soffio.

Per assicurarmi in modo definitivo della esistenza del fenomeno, volli esplorare anche il potenziale dell'aria adoperando così condizioni sperimentali ben diverse dalle precedenti. Feci uso di un soffietto e di un filtro per privare l'aria del pulviscolo; e, in luogo del bicchiere adoperai una bottiglia di Wolf a tre aperture contenente circa 250 cc. di acqua distillata. All'apertura di mezzo era saldato il tubo di efflusso d'aria mediante tappo di sughero e paraffina; in uno laterale era adattato, e isolato elettricamente dalla bottiglia, un filtro elettrico formato di un tubetto di ottone contenente della lana di vetro; la terza apertura comunicava anch'essa col soffietto e serviva, mediante un appropriato rubinetto, ad immettere nella bottiglia una certa quantità d'aria e cacciar via quella preventivamente elettrizzata nel passaggio attraverso l'acqua. Il filtro elettrico era in comunicazione con una coppia di quadranti dell'elettrometro; l'altra coppia e la bottiglia comunicavano con la terra per mezzo di una condottura di gas; l'ago era caricato col polo positivo di una pila a secco, avendo l'altro polo in comunicazione col suolo.

Sebbene di effetto inferiore non ostante che la sensibilità dell'elettrometro fosse molto maggiore che nella precedente disposizione, il fenomeno dianzi trovato si riprodusse perfettamente togliendo, per tal modo, qualsiasi dubbio sulla sua autenticità.

Considero quindi questo risultato come il più importante della mia ricerca, risultato che può esprimersi dicendo: che per determinate concentrazioni delle soluzioni dei due sali di chinina, il segno elettrico dell'aria è dipendente dalla pressione del soffio.

Chimica. — *Sopra i sali di rame e di nickel di alcuni amminoacidi* (¹). Nota preliminare di G. BRUNI e C. FORNARA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Fra i sali più caratteristici degli amminoacidi sono da annoverarsi quelli di rame, i quali per essere ben cristallizzati e poco solubili in acqua si prestano assai bene ad isolare ed a purificare gli amminoacidi stessi. Fra i caratteri più interessanti di tali sali di rame è il colore il quale si scosta assai dall'azzurro chiaro o tendente al verde degli ordinari sali di rame ed è invece un azzurro violetto assai cupo perfettamente simile a quello dei sali cupriammonici.

I numerosi autori che si occuparono di tali sali non sembrano aver data alcuna importanza a tale fatto, seppure taluni ebbero a rilevarlo. Mauthner e Suida (²) osservarono bensì che la glicocolla può dare un sale di rame che si presenta in due forme: una aghiforme ed azzurra chiara, l'altra lamellare e violetta scura.

Nè essi però, nè altri autori si occuparono della ragione di tale colorazione, nè delle relazioni che essa potesse avere con altre proprietà degli stessi sali, e nemmeno rilevarono la somiglianza coi composti cupriammonici. Noi credemmo quindi non privo di interesse l'esaminare un po' da vicino questi sali e di indagarne le proprietà e la possibile costituzione. Ci proponemmo poscia di preparare i sali di nickel, i quali almeno per gli acidi più comuni, erano sconosciuti, per vedere se presentino caratteri simili a quelli di rame.

I. — *Sali di rame.*

Esaminammo i sali degli acidi seguenti: glicocolla, α -alanina, acido α -amminoisobutirrico, leucina, acido aspartico, asparagina, acidi o-, m-, e p-amminobenzoici. Salvo i sali dei tre ultimi acidi, tutti gli altri mal si potrebbero preparare per doppio scambio e nemmeno converrebbe trattare l'acido coll'ossido di rame precipitato a caldo, poichè l'acido stesso per la sua estrema debolezza non sarebbe in grado di scioglierlo. Assai conveniente è invece un metodo indicato da Heintz (³). Ad una soluzione di idrato di bario si aggiunge a freddo la quantità calcolata di solfato di rame in modo che

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(²) Monatshefte f. Chemie, 1890, 374.

(³) Lieb. Ann. 198, 49.

la reazione alcalina sia appena scomparsa. Si ottiene così una poltiglia costituita da una sospensione di solfato di bario e di idrato di rame in acqua pura. Si scioglie ora l'amminoacido in acqua e vi si aggiunge un eccesso della poltiglia; si scalda prima a bagno maria, quindi all'ebullizione; la formazione di ossido nero deve avvertire dell'effettiva presenza di eccesso di idrato. Si filtra ora bollente e dalla soluzione concentrata si fa cristallizzare il sale.

Diciamo subito che i sali degli acidi amminobenzoici presentano un color verde la cui intensità va crescendo dall'*orto* al *para*-derivato. L'aspartato di rame presenta un colore azzurro alquanto tendente al violetto ed ha così una colorazione che sta fra quella degli ordinari sali di rame e quella dei composti cupriammonici. I sali di tutti gli altri α -amminoacidi grassi possiedono la caratteristica colorazione violetta. Questa colorazione è tale che aggiungendo alle loro soluzioni ammoniaca acquosa non si ha nessuna intensificazione notevole del colore.

Potemmo constatare che al colore vanno accoppiate molte delle proprietà dei sali cupriammonici e così questi sali *non danno molte delle reazioni caratteristiche dell'ione rameico*.

Eseguimmo le esperienze principalmente coi sali della glicocolla e dellalanina pei quali, avendoli analizzati, possiamo confermare le formule: $(C_2H_4O_2N)_2 Cu \cdot H_2O$ e $(C_3H_6O_3N)_2 Cu \cdot H_2O$ (¹). Il quadro seguente dà un'idea del loro comportamento coi principali reagenti dei sali rameici:

- Con *idrato potassico*: non danno alcun precipitato di idrato rameico.
- " *carbonato sodico*: " " carbonato rameico.
- " *acido solfidrico* e
coi *solfuri alcalini*: precipita il solfuro, ma solo incompletamente.
- " *cianuro potassico*: si ha decolorazione della soluzione.
- " *ferrocianuro potassico*: non si ha precipitato, ma solo dopo alcun tempo una colorazione rosso bruna.
- " *solfocianato potassico*: non si ha precipitato di CuCNS.

Questo comportamento dimostra che nelle soluzioni di questi sali non si hanno presenti ioni Cu che in piccolissime concentrazioni, talchè con molti reattivi non si riesce a superare il valore del relativo prodotto di solubilità. Solo coll'acido solfidrico si ha precipitazione del solfuro poichè essendo minimo il valore del suo prodotto di solubilità, basta la presenza di quantità anche minime dell'ione Cu per avere la reazione. Della possibile costituzione di questi sali parliamo poi.

(¹) Strecker, Lieb. Ann., 75, 29; Jahresberichte, 1850, 385.

II. — *Sali di nickel.*

Questi sali erano finora, come dicemmo, sconosciuti. Li preparammo con un metodo affatto identico a quello di Heintz per i sali di rame, aggiungendo cioè alla soluzione dell'aminoacido una poltiglia di idrato di nickel e solfato di bario, filtrando e concentrando:

Amminoacetato di nickel. La soluzione ottenuta come ora si disse è di un colore azzurro identico a quello dei composti nickelammonici; concentrando a bagno maria si ha un liquido sciropposo che evaporato nel vuoto deposita il sale in cristallini minuti azzurro pallidi assai solubili in acqua. Corrisponde alla formola: $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2O$.

I. gr. 0,1523 di sale perdettero a 150° gr. 0,0222 di H_3O .

II. gr. 0,1658 di sale diedero per combustione gr. 0,0715 di H_2O e gr. 0,1252 di CO_2 .

III. gr. 0,3124 di sale diedero gr. 0,0986 di NiO .

In 100 parti:

	Calcolato per $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2O$	I.	Trovato	
			II.	III.
C:	19,76	—	20,58	—
H:	4,97	—	4,82	—
Ni:	24,16	—	—	24,80
H_2O :	14,83	14,50	—	—

α. Ammino propionato di nickel. Presenta proprietà al tutto simili a quelle del sale della glicocolla. Ha la composizione: $(C_3H_6O_2N)_2 \cdot Ni \cdot 4H_2O$.

I. gr. 0,1970 del sale diedero alla combustione gr. 0,1240 di H_2O e gr. 0,1673 di CO_2 .

II. gr. 0,1920 del sale diedero gr. 0,0470 di NiO .

III. gr. 0,1638 del sale perdettero a 150° gr. 0,0385 di H_2O .

In 100 parti:

	Calcolato per $(C_3H_6O_2N)_2Ni \cdot 4H_2O$	I.	Trovato	
			II.	III.
C:	23,46	23,17	—	—
H:	6,57	7,05	—	—
Ni:	19,03	—	19,25	—
H_2O :	23,48	—	—	23,51

Preparammo quindi anche i sali della asparagina, dell'acido aspartico e degli acidi o-, m-, e p-amminobenzoici. Questi tre ultimi presentano il color verde caratteristico degli ordinari sali di nickel e sono praticamente insolubili in acqua. L'aspartato è invece assai solubile; la sua soluzione ha però

il colore verde smeraldo dei sali di nickel ed anche il sale solido è verde pallido. Invece il sale dell'asparagina è azzurro pallido allo stato solido ed azzurro scuro in soluzione concentrata come i sali della glicocolla e dellalanina.

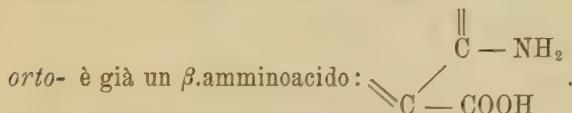
La concentrazione dell'ione metallico sembra essere nelle soluzioni di questi sali di nickel maggiore che non nei sali di rame poichè p. es. i sali della glicocolla e dellalanina danno precipitato non solo coi solfuri alcalini, ma anche cogli idrati e coi carbonati alcalini. Non danno invece precipitati col ferrocianuro potassico e col fosfato sodico.

Il sale dell'asparagina si accosta di più al comportamento dei composti metallammonici poichè non precipita né cogli idrati, né coi carbonati alcalini e solo incompletamente coi solfuri alcalini.

L'asportato dà tutte le reazioni normali dei sali di nickel.

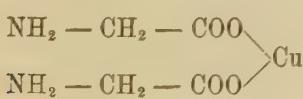
Quanto all'interpretazione dei fatti osservati, pur riservandoci di studiare a fondo l'argomento, si possono fin d'ora fare le considerazioni seguenti:

1° Sembra necessario che il gruppo $-\text{NH}_2$ sia nell'acido contenuto in posizione α affinchè i sali di rame e di nickel abbiano le proprietà dei composti metallammonici. Ciò risulta dalle proprietà del sale dell'acido aspartico il quale ha i suoi due carbossili uno in posizione α , l'altro in posizione β rispetto all'ammino. Così pure per gli acidi amminobenzoici poichè anche l'acido

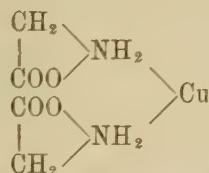


2° Quanto alla costituzione dei sali in questione possono farsi almeno due supposizioni. Secondo una essi avrebbero, invece della struttura I di un vero sale di rame o di nickel, quella II.

I.



II.



Questa supposizione è avvalorata dal fatto osservato da Willstätter (¹) che gli eteri degli amminoacidi coll'alchile all'ossigeno possono in determinate condizioni trasformarsi in eteri coll'alchile all'azoto. Così l'etere metilico della dimetilglicocolla scaldato in tubi chiusi passa a betaina:

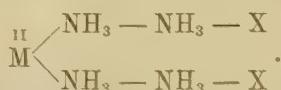


(¹) Berichte XXXV, 585 (1902).

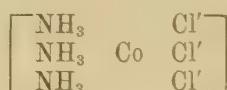
La struttura I è per i sali di rame e di nickel degli α .amminoacidi grassi da escludersi affatto, poichè essi non danno le comuni reazioni dei sali ramieici e di nickel e le loro soluzioni non contengono perciò i ioni Cu^{++} e Ni^{++} , o solo in minime tracce. Accenneremo che i sali di nickel della glicocolla e dell'alanina scaldati a 150° perdono l'acqua di cristallizzazione e da azzurri diventano verdi. Ai sali anidri corrisponderebbero quindi forse la formula I.

Il mutamento è però solo transitorio poichè i sali anidri verdi ridisciolti in acqua ridanno una soluzione azzurro cupo.

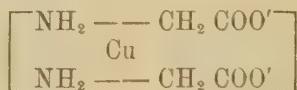
L'ipotesi ora esposta corrisponderebbe in certo modo alla teoria di Blömstrand-Jörgensen pei composti metallammonici:



L'altra ipotesi a cui accennammo prima corrisponde invece alla teoria di Werner. Secondo questa, p. es., il cloruro di triamminecobalto è costituito da un complesso in cui intorno all'atomo di Co trivalente stanno raggruppate 3 molecole di NH_3 e 3 ioni negativi monovalenti:



Il complesso risulta quindi neutro e non ionizzato. Trasportiamo questo modo di vedere ai nostri sali tenendo conto che il rame è bivalente anzichè trivalente e che il suo numero di coordinazione è 4 in luogo di 6. Ogni radicale della glicocolla $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}'$ o di altro amminoacido monovalente compirebbe contemporaneamente la funzione di ione negativo monovalente e di una molecola di ammoniaca sostituita; si ha quindi un complesso



il quale come il cloruro di triamminecobalto è neutro e non ionizzato.

Diamo queste considerazioni con riserva, poichè una decisione potrà solo avversi mediante l'impiego di metodi chimico-fisici. Da alcune esperienze crioscopiche preliminari ci risulterebbe che i sali della glicocolla e della alanina sono poco o quasi nulla dissociati, ma data la poca solubilità dei sali di rame, il metodo crioscopico non è abbastanza sensibile per potervi fondare conclusioni decisive. Migliori risultati porterà senza dubbio la misura della conducibilità elettrica che ci riserviamo di compiere in seguito.

Nutriamo fiducia di poter continuare indisturbati questo studio, estendendolo ad altri amminoacidi ed ai sali di altri metalli e soprattutto di cobalto.

Chimica. — *Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora.*
Nota di MAURIZIO PADOA, presentata dal Socio CIAMICIAN⁽¹⁾.

Le esperienze descritte nella Nota precedente furono eseguite con clorocanfora e bromocanfora destrogira, ottenute dalla canfora comune. Mi è sembrato non privo d'interesse vedere se ed in qual modo poteva differire il comportamento della bromocanfora levogira con la clorocanfora destrogira. Si poteva pensare ad esempio che queste due sostanze potessero dare un composto racemico di carattere speciale, combinandosi molecola a molecola⁽²⁾. Neppure era da escludere la formazione di cristalli misti, che venne già ammessa per alcuni stereoisomeri⁽³⁾.

La bromocanfora levogira venne preparata dalla l-canfora gentilmente fornитами dalla Casa Schimmel e C°; la l-bromocanfora ha naturalmente le stesse proprietà del corpo destrogiro e come quello è dimorfa monotropa. La forma labile è monometrica e fonde a circa 46°; quella stabile è monoclinia e fonde a 75°. Della natura del dimorfismo della clorocanfora ho dato notizia nella Memoria precedente.

I dati che seguono, riferentisi ai punti di fusione e di trasformazione delle varie miscele di l-bromocanfora e l-clorocanfora, li ottenni osservando le sostanze in un sottile tubetto immerso in un bagno d'acqua; ho sempre tenuto conto delle temperature alle quali le rispettive fusioni o trasformazioni erano avvenute in modo completo.

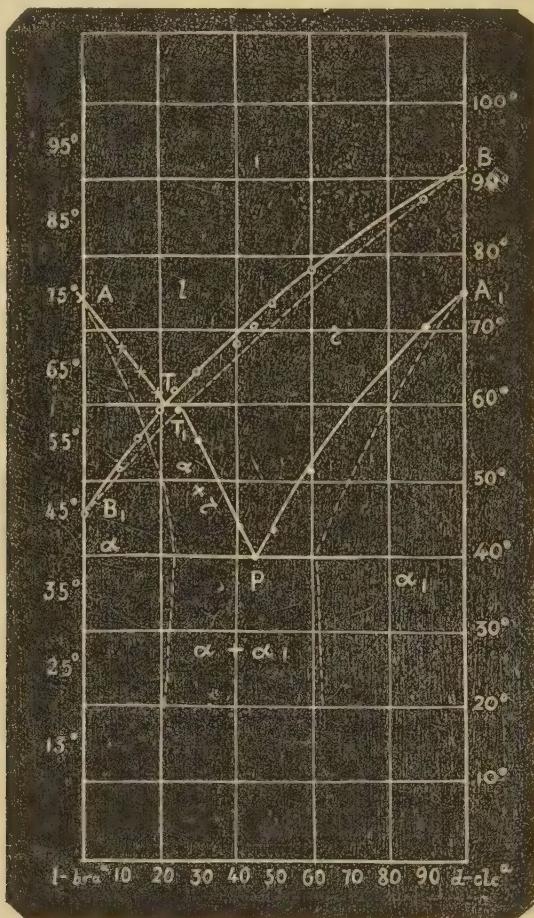
l-bromocanfora su 100 gr. di miscela	Punti di fusione	Punti di trasformazione
	Forma monoclinia	Forma monometrica
100	75°	circa 46°
90	68	52
85	65	56
80	62	59,5
75	—	62,5
70	—	65
60	—	68
55	—	71
50	—	74
40	—	78
10	—	87,5-88
d-clorocanfora pura	—	92

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Küster (Berichte XXXI, 1853) ritiene assai probabile che un tal caso si verifichi. — Centverszwer (Zeitschr. für physik. Ch. XXIX, 723) ha tentato di verificare la cosa sperimentalmente, ma senza risultati concludeuti.

(3) Vedi, ad esempio, Kipping e Pope, Journ. Chem. Soc., 71, 993.

Nelle miscele che contengono meno dell' 80 % di l-bromocanfora, la forma monoclinica cristallizza dal liquido con velocità piccola; la velocità di trasformazione della forma monometrica in monoclinica è notevole nelle miscele che contengono più dell' 85 % di l-bromo-canfora; decresce assai aumentando la quantità di d-clorocanfora.



I cristalli monoclini nelle miscele che contengono meno dell' 85 % di l-bromocanfora, si formano a stento dai monometrici, e soltanto a freddo; le miscele monometriche cristallizzano tutte dal loro liquido presentando un numero notevole di germi spontanei di cristallizzazione ed una velocità mediocre ma uguale a quella della clorocanfora pura. Inoltre questi cristalli misti monometrici fondono tutti assai nettamente, e però si deve ritenere che per essi il coefficiente di ripartizione fra la fase liquida e la solida sia assai vicino all'unità.

I precedenti dati mi hanno servito a tracciare col solito metodo un diagramma (vedi figura in cui ho anche segnate punteggiate le curve non osser-

vate, ma di cui è facile prevedere l'esistenza e l'andamento. Si tratta, come si vede, di un caso di isodimorfismo preveduto, come l'altro già descritto, da Roozeboom (¹), salvo i tratti labili.

Le due sostanze danno una serie continua di cristalli misti nella forma monometrica (curva BB, e coniugata); di questi cristalli sono stabili quelli che contengono meno di 78 % di l-bromocanfora, e labili gli altri. Inoltre si ha una serie discontinua di cristalli misti monoclini (curva di fusione AT e curva di trasformazione A₁P): ciò è confermato anche dalle osservazioni fatte sulle velocità di trasformazione (²).

Ciò che distingue questo caso da quelli finora osservati è (oltre che la esistenza della curva labile TB), la formazione di una serie discontinua di cristalli misti, i quali tuttavia sono della stessa forma monoclinica. Ciò si deve al fatto che le forme monocline dei due componenti sono quasi perfettamente identiche (³). Le varie forme di soluzioni solide sono distribuite nei vari campi delimitati dalle curve descritte: α è il campo dei cristalli monoclini ricchi in l-bromocanfora; α_1 è il campo dei cristalli pure monoclini ricchi in d-clorocanfora. In r si hanno soluzioni solide monometriche; in $\alpha + r$ e in $\alpha + \alpha_1$ si hanno conglomerati delle varie forme cristalline. Le soluzioni solide monometriche si possono ottenere labili a basse temperature, e ciò tanto più facilmente quanto maggiore è il loro contenuto in d-clorocanfora.

In T si ha un punto multiplo dove coesistono il liquido e le forme cristalline α ed r ; P è un altro punto multiplo in cui coesistono cristalli α , α_1 ed r .

Da quanto precede si vede che fra queste due sostanze non si forma alcun composto racemico. Piuttosto, stando alla nomenclatura adottata per gli antipodi ottici, si può dire che la l-bromocanfora e la d-clorocanfora danno dei cristalli misti pseudoracemici.

La miscela inattiva, che contiene 39.12 % di bromocanfora levogira è infatti omogenea al di sopra di 53° (vedi figura).

Con ciò rimane dimostrato che quelle relazioni che intervengono fra antipodi ottici, si possono anche verificare fra i rispettivi cloroderivati destrogiri e bromoderivati levogiri, o viceversa; oltre al Cl e al Br si potranno ugualmente considerare altri gruppi sostituenti isomorfogeni. Il fatto che nel caso descritto si abbiano cristalli misti pseudoracemici in luogo di un composto racemico, è facilmente comprensibile quando si consideri che nei derivati della canfora si osserva generalmente che gli antipodi ottici tendono a

(¹) Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 427, fig. 19.

(²) Sul significato di queste osservazioni vedi altra Nota in questi Rendiconti, 1904, I, 329.

(³) Le misure cristallografiche, che ho riportate nella precedente Nota, si riferiscono ai due corpi destrogiri; ma valgono anche evidentemente per i loro antipodi ottici.

dare soluzioni solide piuttosto che corpi racemici. Mi propongo di tentare di realizzare quest'ultimo caso con altri derivati.

Farò osservare per ultimo che la natura dell'equilibrio descritto suggerisce considerazioni analoghe a quelle fatte nella precedente Nota, riguardo ai tratti labili delle curve di congelamento nei casi di isodimorfismo.

Mineralogia. — Contributi alla mineralogia della Sardegna.

I. *Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres).* Nota di ALBERTO PELLOUX, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Inizio con questa Nota la descrizione di diversi minerali sardi, avuti in studio dall'ing. G. B. Traverso, che appartengono alla raccolta del Museo Civico di Genova. Quelli di cui qui si tratta vennero riuniti dall'ing. Ottavio Garzena attuale direttore della miniera dell'Argentiera della Nurra. All'amico carissimo che mi volle collaboratore nella descrizione e nel riordinamento della sua collezione particolare e di quella veramente splendida da lui donata alla città di Genova, ed all'ottimo ing. Garzena al quale devo altri interessanti esemplari, insieme a precise indicazioni relative alla loro giacitura, mi è grato di qui porgere i miei ringraziamenti.

Sebbene le accurate descrizioni che il Lovisato⁽¹⁾ ed il Rimatori⁽²⁾ diedero di due fra i più interessanti minerali che si rinvengono all'Argentiera della Nurra siano assai recenti, varfi autori più o meno diffusamente scrissero intorno a questa miniera o solo semplicemente ad essa, o ad alcune delle specie minerali che vi si raccolgono, accennarono. Basti ricordare il Barelli⁽³⁾, il Baldracco⁽⁴⁾, il Sella⁽⁵⁾, lo Jervis⁽⁶⁾ ed il Rodriguez⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ D. Lovisato, *La bournonite nella miniera della Argentiera della Nurra (Portotorres, Sardegna).* Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XI, 2° sem. 1902, serie 5^a, fasc. 12°.

⁽²⁾ C. Rimatori, *La galena bismutifera di Rosas (Sulcis) e blende di diverse località di Sardegna.* Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 1° sem. 1903, serie 5^a, fasc. 7°.

⁽³⁾ V. Barelli, *Cenni di statistica mineralogica degli Stati di S. M. il Re di Sardegna.* Torino, 1835, pag. 597.

⁽⁴⁾ G. Baldracco, *Cenni sulla costituzione metallifera della Sardegna.* Torino, 1854, pag. 286-302.

⁽⁵⁾ Q. Sella, *Condizioni dell'industria mineraria nell'isola di Sardegna.* Relazione alla Camera dei Deputati per la Commissione d'inchiesta. Roma, 1871, pag. 48-49.

⁽⁶⁾ G. Jervis, *I tesori sotterranei d'Italia, parte III (Le isole).* Roma, 1881, pag. 139-43.

⁽⁷⁾ F. Rodriguez, *Genesi del giacimento blendoso del bacino della Nurra.* Sassari, 1900.

fra i primi; fra gli altri il Lamarmora (¹), il Fuchs e De Launay (²), il Bertolio (³) ed il Novarese (⁴). Nessuno di questi autori, però, prese particolarmente in esame i minerali dell'Argentiera e soltanto col Lovisato si seppe che il così detto *fahlerz* di questa miniera è invece *bournonite* e dal Rimatori si ebbero analisi quantitative, complete, di questo minerale e della *blendia cadmifera* della stessa località.

Il filone dell'Argentiera, oggi coltivato per conto della Società di Correboi, attraversa gli scisti che nella regione della Nurra costituiscono un lembo del siluriano, secondo alcuni, dell'uroniano, secondo altri geologi (⁵). La frattura, unica alle estremità nord-est e sud-ovest del filone, è doppia nella parte intermedia dove si notano due fratture, all'incirca parallele, le quali danno luogo a due zone mineralizzate, collegate da altre fratture nord-10°-est. I due filoni sono detti, l'uno: *filone del muro o di S. Rocco*, l'altro: *filone del cadente o sott'acqua*; il primo consta di blenda e quarzo con rare impregnazioni e vene di galena argentifera, mentre il secondo presenta un miscuglio di blenda, galena, quarzo, bournonite, poca stibina, pirite e calcopirite. La roccia incassante è spesso alterata al contatto e la salbanda, quando esiste, è argillosa.

La matrice predominante è il *quarzo*, ma fra le ganghe compariscono anche, benchè in minore proporzione, la *barite*, la *limonite*, il *carbonato di ferro* ed insieme scisti quarzosi ed argillosi.

Dei minerali metalliferi: la *blendia*, la *galena*, la *stibina*, la *pirite*, la *calcopirite*, la *bournonite* (sotto il nome di *fahlerz*) e, secondo lo Jervis, la *tenantite* (⁶) sono noti da tempo, mentre la presenza di un *solfoantimoniuoro di piombo* senza rame, forse analogo alla *jamesonite*, fu segnalata dal Lovisato (⁷).

Fra i minerali dovuti all'alterazione di quelli metalliferi non erano finora conosciuti che la *melanterite*, la *gosalrite* e l'*anglesite*, citati dallo Jervis (⁸) e della probabile *cervantite* (⁹) nominata dal Lovisato. A quest'ultima classe appartengono quasi tutte le specie, che qui descrivo.

(¹) A. de La Marmorà, *Itinéraires de l'Ile de Sardaigne*. Turin, 1860, tome II, pag. 377-78.

(²) Ed. Fuchs et L. De Launay, *Traité des gîtes minéraux et métallifères*. Paris, 1893, pagg. 390, tome II.

(³) S. Bertolio, *Su di un criterio per giudicare della continuazione in profondità dei giacimenti zinciferi in Sardegna*. Resoconti delle sedute dell'Associazione mineraria sarda, vol. I, fasc. 7°, pag. 6. Iglesias, 1896.

(⁴) V. Novarese, *Miniere di zinco ecc.*, pag. 407 della traduzione italiana della *Peninsula Italiana* di Th. Fischer, Torino, 1902.

(⁵) S. Traverso, *Note sulla tectonica del siluriano in Sardegna*, 1892, pp. 7-9.

(⁶) Jervis, op. cit., pag. 141.

(⁷) Lovisato, op. cit., pag. 361.

(⁸) Jervis, op. cit., pag. 141.

(⁹) Lovisato, op. cit., pag. 360.

Solfo. — Sopra la stibina proveniente dall'affioramento di una vena, si osserva solfo teroso od in patine costituite da microscopici cristalli a facce corrose che ricordano quelli che comunemente si vedono sulla stibina delle miniere toscane. La stibina, fibrosa, ed anche in piccolissimi cristalli non determinabili, è parzialmente ricoperta da *stibiconite* e mista a quarzo in cristalli lunghi e fibrosi ed a piccoli cristalli di *pirite* all'alterazione dei quali è dovuta la presenza di poca *limonite*.

Atacamite. — Lo Jervis⁽¹⁾ accenna all'esistenza dell'atacamite presso la spiaggia di Capo Marargiu de Forras, ad ovest di Bosa, dove il minerale si formò per l'azione dei marosi su di un filone cuprifero che ivi affiora. All'Argentiera che, se non erro, sarebbe la seconda località sarda dove l'atacamite si trova, gli esemplari che la contengono, furono per la maggior parte raccolti al livello superiore dei lavori; ciò che fa ritenere esservisi questa specie piuttosto formata per azione di acque clorurate, circolanti nell'interno del giacimento, sui minerali cupriferi. Anche qui, come presso Bosa, l'atacamite è associata alla *linarite*; i campioni constano di una roccia quarzosa molto alterata interamente compenetrata da questi due minerali i quali ne rivestono le cavità, ed il cloruro di rame vi si presenta sotto tre diversi aspetti e cioè: teroso, compatto e cristallizzato, con colore che va dal verde-pomo al verde smeraldo.

I cristalli, molto rari e piccoli non si prestano a misure esatte; potei tuttavia constatare che sono prismatici ed allungati secondo l'asse *z* e riconoscere con certezza la presenza delle forme: (230) (010) (011) delle quali la prima, che è la più sviluppata, mostra delle sottili strie verticali. La sfaldatura è netta secondo (010), la frattura concoide.

Il piano degli assi parallelo a (100), la bisettrice acuta, negativa, normale al pinacoide (010), l'estinzione parallela, il debole pleocroismo e la dispersione $\rho < v$, sono i caratteri ottici, normali di questa specie, che potei controllare al microscopio.

Il minerale i di cui cristalli facilmente, a prima vista, si potrebbero scambiare con quelli di brochantite, colora la fiamma del cannello in azzurro e sul carbone dà facilmente un globulo di rame. La soluzione nitrica che per le varietà terrose e compatte ha luogo con leggerissimo svolgimento di anidride carbonica, dovuta ad una parziale alterazione dell'atacamite in malachite, dà col nitrato d'argento e coll'ammoniaca le reazioni del cloro e del rame.

Valentinite. — Questo minerale, già conosciuto in Sardegna nelle miniere di Nieddoris⁽²⁾, di Su Leonargiu e di Su Suergiu e cristallograficamente

(¹) Jervis, op. cit., pag. 134.

(²) D. Lovisato, *Sulla Senarmontite di Nieddoris in Sardegna e sui minerali che l'accompagnano in quella miniera*. Rend. R. Acc. Lincei, serie 5^a, vol. III, 1^o sem. 1894, pag. 82-87.

descritto dal Millosevich (¹) per quest'ultima località, si rinvenne all'Argentiera in bei cristallini ed in masserelle a struttura fibroso-raggiata, nella salbanda argillosa a riposo del filone e, in sottili dischi friabilissimi, entro alle fenditure degli scisti quarzosi del tetto.

I cristalli di questa sostanza, la di cui natura venne riconosciuta dal Traverso, di rado isolati, formano abitualmente gruppi di due o più individui in accrescimento parallelo che, talvolta, ne sopportano altri irregolarmente disposti; tali gruppi aderiscono alla roccia, che è uno scisto argilloso grigio, con noduli di quarzo, per la zona dei prismi verticali, misurano da 1 a 4 mm. di massimo diametro ed offrono cristalli che si prestano abbastanza bene per le misure goniometriche. Le forme osservate, delle quali nuove per la valentinite quelle segnate coll'asterisco, sono:

$$\begin{aligned} c &(001) * b &(010) a &(100) p &(210) n &(17,7,0) * \\ r &(011) k &(013) t &(4, 6, 21) * \end{aligned}$$

questi simboli riferendosi al rapporto parametrico $a:b:c = 0,785:1:1,414$ adottato dal Göldschmidt nell'Index e nelle Winkeltabellen (²).

L'abito dei cristalli è quello rappresentato nella fig. 1, nella quale sono soltanto indicate le forme costantemente presenti. La base (001) fu osservata

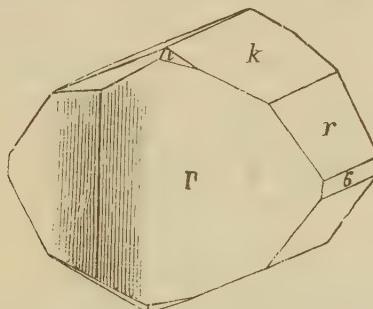


FIG. 1.

in un solo cristallo con un'unica faccia molto sottile ma nitida e splendente; degli altri pinacodi b (010) ha facce piccole lisce poco lucenti; a (100), invece, piuttosto raro e poco sviluppato, mostra una sottile striatura verticale ma riflette bene. Striature verticali presenta anche il prisma p (210) che è la forma predominante. Il prisma n (17,7,0) osservato in due diversi cristalli con n (17,7,0) ed n'' (17,7,0) ha facce di medio sviluppo, delle quali tre,

(¹) F. Millosevich, *Appunti di mineralogia sarda*. Rend. R. Acc. Lincei, serie 5^a, 1^o sem. 1900, fasc. II, pag. 340-42.

(²) V. Göldschmidt, Index der Krystallformen der Mineralien, III, pag. 264, id.; Kristallographische Winkeltabellen, pag. 357, Berlino 1897.

striate parallelamente allo spigolo di combinazione con (100), diedero al goniometro immagini sbiadite e multiple, mentre la quarta, nitidissima, fornì buone misure. Per questa forma calcolai il simbolo partendo dal valore ('): $\varphi = 72^\circ 10' \text{ mis.}^{\text{to}} \dots \dots 72^\circ 5' 15'' \text{ calc.}^{\text{to}}$

Fra i branchidomi si notano r (011) e k (013) con facce a superficie curva e poco lucente che riflettono male.

La piramide t (4,6,21) è presente in tutti i cristalli, ha facce che si vanno incurvando lungo gli opigoli di combinazione coi branchidomi; alcune di esse, bene sviluppate e lucenti, diedero buone misure, onde potei determinarne il simbolo che fu calcolato in base agli angoli:

$$\varphi = 40^\circ 30' \text{ mis.}^{\text{to}} \text{ (media)} \dots \dots 40^\circ 21' 27'' \text{ calc.}^{\text{to}}$$

$$\varrho = 27^\circ 50' \text{ " (id.) } \dots \dots 27^\circ 55' 30'' \text{ "}$$

Notevole è lo sviluppo alquanto irregolare delle facce dei cristalli, ciò che li rende distorti, come apparisce nella fig. 2.

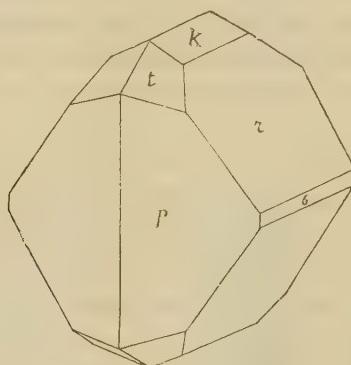


FIG. 2.

I principali valori ottenuti per gli angoli misurati sono:

Spigoli	Limiti delle misure numero	Medie	Valori calcolati
(100) : (210)	— .	1	21°25'
(210) : (210)	42° 54' — 43°11'	3	43°2'
(210) : (17,7,0)	—	1	3°35'
(17,7,0) : (17,7,0)	36° — 36°18'	2	36°9'
(17,7,0) : (100)	—	1	17°50' (2)
(4,6,21) : (100)	72°30' — 72°35'	2	72°32 1/2
(4,6,21) : (001)	27°40' — 27°55'	4	27°50'
valore di φ per (4,6,21)	39°57' — 40°22'	4	40°30'

(1) Avendo adoperato per le misure un teodolite goniometro di Czaspki, ricordo che le espressioni di φ e di ϱ qui usate si riferiscono agli angoli di posizione delle facce; con φ intendendosi la distanza angolare fra il polo di una faccia ed il 1° meridiano e con ϱ la distanza fra lo stesso polo e quello della sfera di proiezione.

(2) Da questo valore venne ricavato quello di φ per (17,7,0).

La sfaldatura è perfetta secondo p (210), meno secondo b (010). Il colore è giallo paglierino, la lucentezza viva ed adamantina su tutte le facce in generale, è invece scarsa e grassa sui brachidomi. I caratteri ottici osservabili al microscopio sono quelli normali e cioè: la bisettrice acuta, negativa, è perpendicolare a (100), il piano degli assi ottici parallelo a (001) per i raggi rossi, a (010) per i violetti; l'angolo assiale, piccolissimo, è quasi insensibile per la luce gialla, la dispersione $\varrho > v$ molto forte.

Massicot, bindheimite. — In una vena di pochi centimetri presso l'imbozzo superiore dei lavori, sopra barite in cristalli indistinti, tabulari secondo (001) rivestiti parzialmente da *smithsonite* in concrezioni, si osserva una miscela di blenda e galena alterate ricoperta da cristallini corrosi di *anglesite* ai quali il *massicot* è intimamente frammisto insieme a limonite ocracea ed a poca *atacamite* terrosa. Mentre in questa vena l'ossido di piombo sembra dovuto all'alterazione della galena, in un altro esemplare raccolto nelle discariche (Pozzo Ponente) deriva invece dalla bournonite. In questo campione è anche presente la barite cristallizzata che qui attraversa uno scisto quarzosomicaceo, ma fra la vena di barite e lo scisto ne apparisce un'altra più sottile (circa 1 cm.) formata di *massicot*, *bindheimite*, bianco-grigiastra, e poca *malachite*, entro alla quale si osservano noduli e venette di bournonite. Il passaggio dalla bournonite alla *bindheimite*, e da questa al *massicot*, è in vari punti reso evidente, oltre che dal cambiamento di struttura e di colore, dal fatto che frammenti prelevati verso la periferia non danno le reazioni dell'antimonio sensibili invece, oltre che al centro, nelle zone intermedie. Il *massicot* abbastanza compatto in questo campione, è invece terroso negli altri; il suo colore va dal giallo pallido al giallo intenso quasi arancio, non contiene tracce di cadmio.

Cerussite. — Ho già accennato alla presenza, fra i carbonati, della siderite, *smithsonite* e *malachite* dei quali minerali soltanto i due primi sono relativamente frequenti; la siderite come ganga accompagna qualche volta la bournonite, la *smithsonite*, più rara, si osserva in incrostazioni su barite e quarzo, presso l'affioramento e nei materiali delle antichissime ripiene.

La *cerussite* è molto rara all'Argentiera dove in piccoli cristalli si associa alla *linarite*; ne ho osservata inoltre su di un esemplare di galena a larghe facce trovato nelle discariche di lavori a giorno, praticati all'affioramento. Tali cristalli, semplici od in gruppi trigemini, sono tabulari secondo (010) e presentano le forme (010), (110), (021), delle quali (010) è striata parallelamente allo spigolo di combinazione con (021); sono molto piccoli, incolori oppure bianchi o nerastri, con facce imperfette, corrose e poco lucenti.

Anglesite, leadhillite, caledonite, linarite. — Questi solfati, ad eccezione dell'*anglesite*, già segnalata dallo Jervis, sono nuovi per l'Argentiera.

L'*anglesite* si trova, come già dissi, in cristallini in gran parte corrosi e piccolissimi, associati all'ossido giallo di piombo; misurano al mas-

simo 2 mm. secondo il loro maggiore diametro, sono prismatici secondo (110) e mostrano le sole facce (001), (110), (102) delle quali (001), predominante, presenta profonde strie parallele allo spigolo di combinazione con (102).

La *leadhillite*, già rinvenuta a Malacalzetta e S. Giovanni ed anche, secondo lo Jervis (¹), a Marganai, studiata per le due prime località dall'Artini (²), è rarissima all'Argentiera dove non ne venne raccolto che un solo piccolo esemplare, nelle discariche di antichi lavori all'aperto. Il campione consta di roccia quarzosa nella quale si osserva un arnioncino di un minerale manganesifero compatto od in piccoli globuli, che potei identificare come *psilomelano*, sul quale si vede una drusa tappezzata da un intreccio di cristallini di *linarite* insieme a *aledonite* in concrezioni ed alla *leadhillite*. I cristalli di questo minerale, incolori, in piccole lamelle del massimo diametro di 3 mm., estese secondo (001) e con contorno esagonale, non lasciano scorgere che quest'unica faccia, poichè, anche quando non avvolti dagli altri minerali, lateralmente non presentano alcuna terminazione distinta. La sfaldatura è perfetta secondo (001) e la lucentezza, di madreperla per questa faccia, è invece grassa nelle altre parti dei cristalli.

Queste lamelle danno al microscopio nitidissime immagini d'interferenza. Potei così constatare che la bisettrice acuta, negativa, esce da (001) formando colla normale a questa faccia un angolo sensibile; la dispersione degli assi è piuttosto forte e $\varrho < \nu$; l'angolo che essi formano diminuisce col crescere della temperatura.

Al cannello fonde facilmente rigonfiando, svolge acqua nel tubo chiuso, sul carbone dà le reazioni del piombo ed è solubile parzialmente nell'acido nitrico lasciando un residuo di solfato di piombo.

La *aledonite*, nota in Sardegna per la miniera di Malacalzetta, dove il Lovisato la scoprì in cristalli che furono descritti dal v. Rath (³) e, secondo il Brugnatelli (⁴), forse anche presente a S. Giovanni colla *linarite*, non si trovò sino ad ora all'Argentiera che nel solo esemplare sopra descritto.

Il minerale di un bel colore verde-azzurro, con polvere bianco-verdastra, durezza = 3, vi si osserva in concrezioni con forma mammellare ed anche in masserelle confusamente cristallizzate con lucentezza resinosa e frattura conoide, alle quali si associano lamelle di *leadhillite* e cristallini di *linarite*; scaldato nel tubo chiuso decrepita, annerisce e svolge acqua, fonde facilmente

(¹) Jervis, op. cit., pag. 27.

(²) Artini E., *Sulla leadhillite di Sardegna*. Giornale di Mineralogia e Petrografia del Sansoni, vol. I. Pavia, 1890; id., *Ancora sulla leadhillite di Sardegna*. Rend. del R. Ist. Lomb., ser. II, vol. XXXII, fasc. V, pp. 1048-1050. Milano, 1899.

(³) Lovisato D., *Contributo alla mineralogia sarda*. Rendiconti R. Accad. Lincei, vol. II, 1^o sem. 1886.

(⁴) Brugnatelli L., *Sulla linarite della miniera di S. Giovanni (Sardegna)*. Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana. vol. XVII, Padova, 1897, pag. 56.

al cannetto in una scoria bruna, riscaldato sul carbone da globuli di rame e di piombo; dalla soluzione nitrica che avviene con leggera effervescenza si separa del solfato di piombo.

Della linarite ho già descritto gli esemplari nei quali si osserva; aggiungo che recentemente l'ing. Garzena ne raccolse altri campioni in posto, in una ricerca « a Mare », dove la linarite è a contatto di una vena di blenda e galena con bournonite.

La presenza in vari esemplari della cerussite sui di cui cristalli spesso ne stanno impiantati altri di linarite, non è priva d'interesse poichè viene in appoggio della ipotesi del Roth (¹) secondo la quale la linarite si formerebbe per azione del solfato di rame sulla cerussite. Avverto che anche nell'esemplare in cui, come a Malacalzetta, la linarite è associata, invece, alla leadhillite, la sua formazione è evidentemente dovuta all'azione del solfato di rame sul carbonato di piombo contenuto in questo minerale, poichè in qualche punto la leadhillite, corrosa, vi è ricoperta in parte dalla linarite ed, in parte, da caledonite.

I cristalli di linarite, che quantunque meno ricchi di forme, sono simili a quelli descritti dal Brugnatelli per S. Giovanni, e cioè allungati secondo l'asse y e tabulari parallelamente a $(\bar{1}01)$, raggiungono talora 4 mm. nel massimo diametro. Le forme osservate sono:

$$(001) \ (100) \ (\bar{1}01) \ (\bar{2}01) \ (\bar{3}02) \ (110)$$

delle quali $(\bar{1}01)$ è bene sviluppata mentre le altre sono piuttosto sottili. Nel seguente elenco, a lato delle misure ottenute su di un nitido cristallino, sono riportati i valori teorici calcolati in base alle costanti date dal Koksharov per la linarite e cioè:

$$a:b:c = 1,71613:1:0,82972$$
$$\beta = 77^\circ 21' 40''$$

Spigoli	misure	calcolati
$(100):(001)$	$77^\circ 31'$	$77^\circ 22' 40''$
$(001):(\bar{1}01)$	$27^\circ 44'$	$27^\circ 49'$
$(001):(\bar{2}01)$	$49^\circ 49'$	$50^\circ 6' 20''$
$(\bar{1}00):(\bar{2}01)$	$52^\circ 40'$	$52^\circ 31'$
$(\bar{1}01):(\bar{2}01)$	$22^\circ 04'$	$22^\circ 18'$
$(10\bar{1}):(\bar{3}0\bar{2})$	$11^\circ 50'$	$12^\circ 15'$
$(110):(100)$	$59^\circ 16'$	$59^\circ 9'$

(¹) Justus Roth, *Allgemeine und chemische Geologie*. Vol. I, Bildung und Umbildung der Mineralien. Berlino, 1879, pag. 189.

Coll'osservazione microscopica a luce polarizzata, riconobbi che: il piano degli assi ottici è normale a quello di simmetria, la bisettrice acuta, pressochè normale a $(\bar{1}01)$, il segno della doppia rifrazione negativo, grande la dispersione degli assi ottici con $\rho < v$, debolissimo, appena sensibile il pleocroismo; caratteri tutti che coincidono con quelli osservati per la prima volta dal prof. Brugnatelli nella linarite di S. Giovanni.

Per terminare questo elenco delle specie osservate debbo dare ancora un ragguaglio sopra un interessante e bel minerale del quale mi riservo completare la descrizione se, come spero, potrò avere materiale più abbondante e più adatto.

Si tratta di una sostanza mammellare a struttura fibrosa di colore celeste chiaro, anche nella polvere, che riveste le cavità di un campione costituito prevalentemente da quarzo con limonite, tracce di bournonite, atacamite compatta e cristallini piccolissimi di linarite. Tale sostanza, che ha durezza = 2,5, riscaldato nel tubo chiuso svolge vapor d'acqua ed assume una tinta verdolina che non cambia col raffreddarsi del minerale; fusibile al cannetto in una scoria bruna rossastra, colora la fiamma in verde, dà col sale di fosforo e col borace le perle caratteristiche del rame e trattata sul carbone con soda, dà un globulo di questo metallo mentre dalla massa fusa si ottengono le reazioni dello zolfo. Il minerale insolubile nell'acqua, lo è invece nell'acido nitrico e nel cloridrico e la soluzione, completa, ha luogo senza efferveszenza; in questa, mediante un'analisi qualitativa regolare, riconobbi, oltre alla presenza del rame e dell'acido solforico, quella dell'allumina e del ferro; la prima in quantità considerevole, il secondo, invece in debolissime tracce.

Questa sostanza per la qualità dei componenti parrebbe dunque coincidere colla *cianotrichite* (o lettsomite) che, come è noto, è un solfato idrato di rame ed alluminio; se non che, mentre per ciò decidere occorrerebbe un'analisi quantitativa, il minerale, che in sezioni sottili è incoloro e trasparente, fra i nicol incrociati si manifesta isotropo, carattere, questo, che l'allontana dalla cianotrichite, otticamente attiva ed ortorombica ⁽¹⁾.

(¹) I minerali qui descritti, insieme ai cristallini misurati ed alle sezioni sottili che servirono alle osservazioni ottiche, fanno parte della collezione del Museo Civico di Genova.

Mineralogia. — *Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite della miniera cuprifera di Bena (de) Padru presso Ozieri (Sassari)* ⁽¹⁾. Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Alla solerzia del signor Pietro Pintus ed alla gentilezza del signor Ignazio Zappareddu Salis devo, se oggi sono al caso di dare non solo l'analisi della *Vanadinite*, della quale ho fornito cenni descrittivi nell'altra mia Nota ⁽²⁾, ma anche la determinazione dell'altra sostanza, che dissì accompagnare la *Vanadinite* e di far note rare specie minerali, che per la prima volta si presentano nell'isola bella e che ben giustificano l'appellativo di terra delle sorprese, da me dato a questo classico suolo.

Mi sia pertanto qui permesso di manifestare la mia più viva riconoscenza ai signori Zappareddu e Pintus pel prezioso materiale, che m'hanno fornito di quella assai interessante miniera.

L'analisi della *Vanadinite*, fatta sempre dal mio assistente, il dottore Carlo Rimatori, sopra circa mezzo grammo di sostanza purissima, della quale in precedenza fu calcolato il peso specifico, che alla temperatura di 22,2° risultò di 6,78, avrebbe dato:

V ₂ O ₅	19,55
P ₂ O ₅	traccie
PbO	77,97
Cl	0,95
	98,47

risultato, che non s'allontana gran fatto dalle analisi, che si conoscono per questa rara sostanza.

Le prove per l'arsenico riuscirono negative per la *Vanadinite* del giacimento descritto, mentre se ne constatò la presenza nei cristalli di un secondo ritrovamento, sempre nella stessa miniera, assai più interessanti dei primi, specialmente per la bellezza dei cristallini, per le loro forme composte, come vedremo più avanti.

Della sostanza finamente cristallina di color giallo-cedro, tendente al verdicchio, che spalma la granulite, rivestendola talvolta anche con velamento

⁽¹⁾ Presentata nella seduta del 19 giugno 1904.

⁽²⁾ *Il Crisocolla e la Vanadinite nella miniera cuprifera di Bena (de) Padru presso Ozieri*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5^a, fasc. 2^o, 1903.

bruno-rossastro cristallino, che in qualche punto si mostra come polveroso, e sopra cui noi vediamo distesi od impiantati i cristallini di *Vanadinite*, pure ho potuto raccogliere una certa quantità, non molta certamente, ma quanta potesse bastare per un'analisi quantitativa oltre a vari frustoli e frammenti, che m'hanno servito per fare dei saggi qualitativi. Tutte le prove m'hanno dato le reazioni caratteristiche del vanadio e del piombo, ma non tutte quelle del rame; del cloro si trovarono solo tracce, ma assolutamente negative riuscirono le prove per l'arsenico, mentre un po' d'acqua trovai sempre presente.

Venendo ora alle prove speciali, dirò che la nostra sostanza fonde alla semplice fiamma d'una candela in uno smalto oscuro, quasi nero: anche sul carbone fonde facilmente, vedendosi delle sferulette di piombo metallico, però come inviluppate da una crosta come una specie di scoria. L'aureola gialla dell'ossido di piombo si vede sempre chiara, ma assai difficilmente una debole aureola bianca dello zinco. Col sale di fosforo abbiamo la reazione caratteristica della perla d'un bel verde-smeraldo o verde-cromo alla fiamma riducente, mentre solo a caldo mostrasi giallognola alla fiamma ossidante, divenendo questa perla verde-chiaro a freddo; aggiungendo un po' di nitro, vedesi questa perla meglio colorata in giallo, sempre però a caldo, divenendo verdognola a freddo. Nell'acido nitrico arrossano le particelle cristalline, che sieno gialle o giallo-verdiccie; anzi bastano i vapori di quest'acido e dell'acido cloridrico per arrossare stabilmente le particelle. Nell'acido cloridrico passano in soluzione, che dapprima è gialla, poi giallo-verdicia, quindi verde per farsi poi celeste per diluizione.

Eseguita l'analisi quantitativa dal dott. Rimatori sopra la quantità, certamente non grande di gr. 0,1528. risultante dal miscuglio della spalmatura color giallo-cedro, del velamento cristallino rosso-oscuro e delle lamelline minutamente cristalline, sopra ricordate, si ebbe questo risultato:

$V_2 O_5$	26,04
$P_2 O_5$	tracce
PbO	52,08
CuO	10,60
$Fe_2 O_3 - Mn_2 O_3 - ZnO$	11,91
Cl	tracce
	<hr/>
	100,63

Il risultato di quest'analisi assieme ai caratteri fisici manifestati fanno pensare subito ad un vanadato di piombo con rame del gruppo della *Descloizite cuprifera*, sebbene per qualche prova non abbia ottenuto il rame, del quale l'analisi mostrò il nostro miscuglio ricchissimo.

Ma l'enorme quantità di anidride vanadica, che non si trova in nessuna delle analisi finora conosciute, la pochezza del piombo e dello zinco, la

ricchezza in rame, la pochissima durezza, che nelle croste giallo-cedro-verdiccie è inferiore a 3, scalfendosi la sostanza molto facilmente coll'unghia, e l'enorme peso specifico, che a 12° C. sarebbe risultato uguale a 6,40, superiore quindi di quasi 0,2 al massimo peso specifico finora trovato per la *Descloizite*, m'hanno indotto nel sospetto, che nella piccola quantità esperimentata vi potesse essere la mescolanza di 2 od anche più vanadati, od almeno che una certa quantità di uno o più vanadati differenti da quello della tipica *Descloizite* esista magari allo stato di impregnazione nello stesso minerale o nella roccia, che lo comprende, ciò che forse s'avrebbe potuto scoprire con altro materiale, che pur troppo mancava.

Fortunatamente nel turno del tempo del mio primo esame s'erano ripresi i lavori nella miniera di Bena (d)e Padru con una nuova galleria, che quasi perpendicolarmente alla prima, la quale andava approssimativamente da nord a sud, seguendo il filone delle lenti coi minerali di rame, andasse ad incontrare il pozzo, già accennato e giustificato nella mia prima Nota. Per m. 7,50 di questa traversa, procedente presso a poco da ovest ad est, continuò sempre il filone del rame, che a quel punto si fece sterile fino ai m. 10, dove sopra un altro tipo di granulite compatta, ricca in quarzo, e dividentesi a pezzi irregolari, colle superficie coperte da sostanza steatitosa, si trovò nuovamente la *Vanadinite* col solito accompagnamento delle crostine della sostanza sopra descritta. Mentre i cristalli della nuova *Vanadinite* sono generalmente giallo-canario, dalla lucentezza resinosa vivissima, più corti degli altri, che abbiamo veduto generalmente policromi, talvolta anche minutissimi ed intrecciantisi così fra loro da formare delle croste curiose, che allora appariscono d'un giallo-canario ancor più chiaro, abbiamo che presentano delle belle forme composte, nelle quali osserviamo le combinazioni dei due prismi, varie piramidi, terminanti sempre colla base {0001} ed abbiano dato tenue reazione dell'arsenico, che i cristalli della prima *Vanadinite* m'hanno negato, abbiamo meno frequente la sostanza finamente cristallina giallo-cedro-verdiccia, più abbondante invece l'altra, che si presenta rosso-mattone chiaro, quando è finamente cristallina, e rosso-giacinto, tendente al melato, dove i cristallini e le lamelline cristalline si presentano un po' più grossetti, sempre però minutissimi: in qualche esemplarino i minutissimi cristallini appariscono d'un rosso-giacinto oscuro all'interno e gialli-bruni all'esterno.

Le reazioni con piccole particelle di questi nuovi velamenti, di queste incrostazioni, liberati prima da qualunque cristallino di *Vanadinite* corrispondendo pur troppo perfettamente a quelle ottenute con quelle del primo ritrovamento, mi fecero sempre più persuaso di aver a fare colla mescolanza di due o più vanadati isomorfi, variabili fra loro non soltanto con differenze sensibili nel colorito, nell'aspetto, ecc., ma anche negli elementi di loro composizione. Ma alla risoluzione di questa matassa si potrà arrivare, quando la miniera di Bena (d)e Padru avrà offerto una discreta quantità di quella

sostanza, o meglio avrà dato qualche campione con grossi cristalli legibili.

Però, non contento del risultato ottenuto, ho messo assieme i campioncini migliori e li ho mandati al bravo collega, prof. Ettore Artini, perchè vedesse, se si potesse leggere qualcuno di quei microscopici cristallini, se si potesse forse misurare qualche angolo, in modo che il verdetto cristallografico-ottico venisse a confermare la mia diagnosi.

E sono ben lieto di quell'invio, perchè, contro le stesse sue prime previsioni, è riuscito il valente professore ad isolare qualche cristallino, a farne la figura, a misurare degli angoli piani al microscopio e qualche diedro al goniometro, così da permettere una sufficiente identificazione della *Descloizite cuprifera*. E senza perdermi in vane parole, non senza manifestare al caro prof. Artini la mia maggiore gratitudine, ripeto qui integralmente la pagina, che al riguardo m'ha inviato insieme alla figura, che rappresenta uno di quei microscopici cristallini:

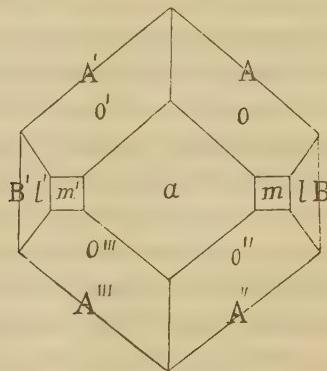


FIG. 1.

« I cristallini hanno la forma della fig. 1; facendoli riposare sul porta oggetti con una delle facce α , secondo cui sono costantemente appiattiti, « se ne possono misurare abbastanza bene gli angoli piani del contorno, e « si constata che la simmetria è perfettamente trimetrica; l'angolo piano $A.A'$ « è quindi uguale all'angolo $A''.A'''$, ed eguali fra loro sono pure i quattro « angoli piani tra uno spigolo B e uno adiacente A . La misura dell'angolo « $A.A'$ mi diede risultati oscillanti fra $101^{\circ}30'$ e 102° , con discreta rispondenza al valore del diedro $(011) \cdot (0\bar{1}1)$ nella Descloizite, ch'è secondo v. Rath, di $77^{\circ}38'$ ($102^{\circ}22'$ ang. piano $[011] \cdot [0\bar{1}1]$). Con qualche fatica su due dei migliori cristallini, sostenendoli mediante un sottil ago annerrito, la cui punta era stata immersa nel balsamo del Canadà, riuscii a misurare al goniometro tre spigoli A , fra o e la sottostante o'' , ottenendo

« rispettivamente i valori singoli: $88^{\circ}43'$; $88^{\circ}47'$; $88^{\circ}26'$. Il valore del « diedro (111). (111) è, nella Descloizite, di $89^{\circ}6'$, secondo v. Rath.

« Cristallograficamente dunque il minerale in questione è perfettamente « analogo alla Descloizite, anzi puossi identificare con una varietà di questa, « quando si considerino i risultati dell'analisi. I simboli delle forme sareb- « bero allora: $a = \{100\}$; $o = \{111\}$; $m = \{110\}$; $l =$ forse $\{130\}$?

« L'estinzione sulla faccia a è parallela e normale agli spigoli B; la « direzione di questi è direzione di massima elasticità ottica; pare che una « bisettrice (l'ottusa?) esca normalmente dalla stessa faccia a . Anche otti- « camente i cristallini sono dunque da riferirsi al sistema trimetrico; la « loro orientazione ottica pare concordi bene con quella della Descloizite.

« L'abito dei cristalli è assai uniforme, e certamente in tutti gli esem- « plari esaminati, dovunque essi si presentino morfologicamente determinabili: « anche le crostine sono formate da minutissimi cristallini dello stesso tipo.

« Assai vario è invece il colore, che va, nei piccoli cristallini visti per « trasparenza, al microscopio, dal giallo-verdiccio al giallo-bruno o anche al « bruno-rossastro. Talvolta uno stesso cristallo ha un nucleo giallo-verdiccio « all'interno, circondato da una zona esterna di accrescimento bruniccia; « in tal caso si può constatare che la birifrazione della zona esterna è « relativamente meno intensa di quella della parte interna. Nell'ultimo « esemplare ricevuto i cristallini, della solita forma, sono trasparenti in « bruno-rossastro nella zona esterna, e opachi (per inclusioni, secondo che « pare) nel nucleo interno.

« Si tratta, a mio parere, di vari termini d'una serie isomorfa, con dif- « ferenze notevoli nell'aspetto macroscopico esteriore degli esemplari (cri- « stallini isolati, croste XX^{line}, patine sottili) e nel colore, ma con notevole « costanza dei caratteri cristallografici.

« Che qualche piccola quantità di un altro vanadato esista pure negli « esemplari in questione, in forma di sottili veli, o di impregnazione della « matrice, o come inclusione, influendo sui risultati dell'analisi coll'innalzare « il contenuto in anidride vanadica, è cosa che non posso certamente esclu- « dere: ma nessuna prova di ciò risulta dall'esame del materiale studiato; « morfologicamente, tutto ciò che si può riconoscere e determinare par proprio « appartenere ad un unico tipo.

« Che si tratti d'una varietà — o di parecchie varietà in miscela iso- « morfa — di Descloizite, credo che i suoi risultati e i pochi miei affermino « concordemente in modo abbastanza preciso; di più sarà difficile poter dire, « almeno da parte mia, se non si trovano cristalli più grossi e meglio svi- « luppati, che permettano uno studio più completo e particolareggiato: ciò « che auguro di cuore ».

Ed unendomi con tutto il cuore agli auguri del prof. Artini e continua- « ndo ad inoltrarmi nella traversa, dirò che dai 10 ai 13 m. alle granuliti

prima accennate subentrano rocce quarzose decomposte, con quarzo talvolta cariato e che portano a credere ad un vero banco di quarzo, tutto sfasciato, sul quale però nulla potrei dire di più, non avendo visitata la nuova galleria, ma semplicemente avendo visto i pochi campioni, che il gentilissimo signor Zappareddu m'ha inviato a Cagliari.

Questi quarzi alla loro superficie ed in quasi tutte le linee di frattura sono coperti da minutissimi aghi incolori o bianchi, che assai raramente lasciano vedere il prisma esagono: talvolta i minutissimi aghi incrociati formano dei reticolati, delle crostine, che facilmente si levano dal quarzo, sul quale qua e là troviamo anche dei grumetti polverosi della stessa sostanza o delle patine.

Qualche campione m'ha offerto la stessa sostanza in cristallini schiacciati giallo-pallido, raramente isolati, per lo più riuniti a forma di stelle; ciò si vede generalmente sopra le granuliti colle superficie di frattura coperte da sostanza steatitosa.

Confesso che alla bella prima presi questi cristallini schiacciati, isolati, per vanadinite, ma la prova coll'acido nitrico e cloridrico mi fece escludere subito questa specie, trattandosi invece di *Mimetite*, come tutti i caratteri fisici e chimici mi confermano.

Di sfaldatura non ardisco parlare peggli aghetti, che sono assai fragili. La durezza è inferiore a quella data generalmente in 3,5 per questa sostanza. Il peso specifico, forse perchè calcolato su materiale non purissimo, diede solo 6,51, mentre si sa che il normale va da 7,0 a 7,25, conoscendosi però quello di 6,636 per la Mimetite della miniera del Diablo (Durango nel Messico) (¹). Ha lucentezza vitrea negli aghetti incolori e bianchicci ed un po' resinosa nei leggermente colorati in giallo: la polvere è bianca: è trasparente o quasi opaco nei cristalli bianchi.

Nel tubo chiuso decrepita e da un leggerissimo sublimato bianco: nella pinzetta di platino e nel tubo chiuso fonde alla semplice fiamma: sul carbonio alla fiamma ossidante specialmente si sente l'odore d'aglio dell'arsenico e colla soda si riduce facilmente a piombo metallico, mostrando prima l'aureola bianca di anidride arseniosa e poi quella gialla dell'ossido di piombo: la perla col sale di fosforo, saturata d'ossido di rame, colora la fiamma in bleu-violaceo. Si scioglie nell'acido nitrico diluito, più a caldo che a freddo: questa soluzione con qualche goccia di nitrato d'argento da un precipitato bianco fiocoso di cloruro d'argento. Mescolato con polvere di carbonio dà nel tubo chiuso, oltre un leggero sublimato bianco d'anidride arseniosa evidente lo specchio d'arsenico.

(¹) Dana, *The System of Mineralogy*, 1893, pag. 772.

Sopra una quantità di gr. 0,2624 della specie incolora e bianchiccia ho fatto procedere il dott. Rimatori all' analisi quantitativa, che diede:

Pb Cl ₂	9,55
Pb O	67,29
As ₂ O ₅	23,16
P ₂ O ₅	
		100,00

che bene conferma la diagnosi fatta anteriormente.

Se avessi avuto materiale sufficiente, avrei fatto procedere anche alla analisi della parte gialla, per vedere, se alle volte si ravvicinasse alla varietà *Edifane*, che contiene il 14 % di fosfato di calce a Langbaushytta in Isvezia.

La *Mimetite*, questo cloro arseniato di piombo, abbastanza raro in natura, è ricordata per la Sardegna dal Jervis (¹) per le miniere di Malfidano, per quel che sembra della località Planeddu, in minuti cristalli nella blenda. Per avere qualche cenno di dettaglio scrissi all'attuale Direttore delle miniere di Buggeru, signor ing. Georgiadés, il quale con gentile premura mi rispose in questi termini: « Il m'a été impossible de trouver des renseignements sur la découverte de la Mimétite dans les Mines de la Sté Malfidano. Les employés les plus anciens ne se rappellent pas avoir trouvé cette espèce si rare ».

Colla data dell'11 aprile mi diressi allora al venerando Jervis a Torino, pregandolo a darmi qualche accenno su quella *Mimetite*, trascrivendogli la risposta, che aveva avuta dal gentilissimo Direttore della Società Anonima delle miniere di Malfidano, pregandolo nello stesso tempo di dirmi una parola su alcune altre specie minerali, come il *Bismuto nativo* di Gonnosfanadiga, l'*Idrocrasia* di Pula, la *Chiastolite* di Sardara, l'*Ilvaite* di Villanova Strisale, specie minerali, che io non ho saputo trovare per quelle località. Ma fino ad oggi non ho avuto alcuna risposta (²) e non volendo ritardare ulteriormente la mia

(¹) I tesori sotterranei dell'Italia. Parte terza. Regione delle isole, Sardegna e Sicilia. Torino, 1881, pag. 95.

(²) Colla data dell'11 giugno il venerando prof. Jervis rispondeva alla mia con una lettera, che gli fa altamente onore. Mi parla a lungo della *Mimetite*, che prima si disse trovata ad Iglesias, poi a Nebida, indi vagamente in altra miniera a quella vicina, non ricordandosi dopo tanti anni chi gli abbia detto esistere a Malfidano quella specie minerale, ch'egli dichiara però di non aver mai veduto, come non ha veduto mai in due escursioni, che fece a Sardara la *Chiastolite*, aggiungendomi che per l'*Ilvaite* oltre ad altri ebbe informazioni dai defunti Giordano e Zoppi, manifestandomi la possibilità di tracce d'*Idocrasia* a Pula, ed aggiungendo pel *Bismuto nativo* che Gonnosfanadiga non è l'unico in quella regione, dove si afferma la sua esistenza.

Ad immenso onore del bravo e venerando professore trascrivo gli ultimi periodi di quella sua lettera: « Spiacemi immensamente aver inserito le informazioni di altri su

Nota, dirò che, pur ammettendo l'esistenza di quei rari cristalli di *Mimetite* per le miniere di Malfidano, citati dal Jervis, il ritrovamento di questa specie minerale rara nella miniera di Bena (de) Padru di Ozieri è della massima importanza per la mineralogia sarda, comparendo essa con delle centinaia di aghetti anche sopra un piccolo campione. Non mi consta poi che la *Mimetite*, come neppure la *Descloizite* sieno state trovate finora in tutta Italia, rare essendo tutte e due le specie anche per l'Europa e per le altri parti della terra ⁽¹⁾.

E prima di finire un'altra e maggiore sorpresa. Sopra un campione irregolare di quarzo tempestato di *Mimetite* ho trovato altra rarità mineralogica, nuova per l'isola bella e per tutta Italia e che per quanto mi consta fu trovata in Europa solo a Zinnwald in Boemia, la *Stolzite*, il rarissimo tungstato di piombo, cristallizzato: la composizione chimica e la maggior parte dei caratteri fisici accertano la specie, solo l'abito cristallino è diverso dal normale. Dall'unico campione, che contiene questa bellissima specie minerale, si sono staccati alcuni frammenti di cristalli schiacciati, che m'hanno servito per la determinazione dell'anidride tungstica e del piombo. È da augurarsi almeno per la scienza che altri campioni si rinvengano, anche per procedere alla sua analisi quantitativa.

Ma assai poco mi è lecito sperare per ora da questa interessantissima fra le miniere sarde, ove la discordia, flagello perenne di questa classica ma povera terra, ha determinato ancora una volta un'altra sospensione dei lavori.

questi pochi minerali con troppa buona fede: è stato mio principio esaminare da me stesso tutte le specie, ma qualche volta ho accettato le informazioni datemi da altri.

« Intanto ho preso nota dell'autorevole parola sua ed ho cancellato dalla mia opera la *Mimetite*, la *Chiastolite*, l'*Ilvaite* — e La ringrazio di cuore, chè meglio vale attenersi alla verità, anche a costo di dichiarare di essersi sbagliati, che di persistere nell'errore ».

Onore al grande uomo! Onore al carattere!

(1) Posteriormente rimpetto alla galleria, perpendicolare alla prima, che ci ha dato la ripetizione della *Vanadinite* e della *Descloizite* colla scoperta della *Mimetite*, ne fu iniziata un'altra, che venne scavata per 5 metri: sulla sinistra di questa il Pintus avendo fatto praticare a m. 4.50 uno scavo di m. 1 di larghezza, per m. 1 di sfondo in piena formazione schistosa trovò nuovamente il quarzo decomposto, coperto da efflorescenze ed anche con cristalli aghiformi della *Mimetite*, meno abbondanti però che dall'altra parte.

Fisiologia. — *Sull'autodigestione della pepsina* (¹). Nota del dott. AMEDEO HERLITZKA, presentata dal Socio A. Mosso.

Le numerose ricerche che da vari autori vennero eseguite per stabilire la natura chimica della pepsina hanno dimostrato che questo fermento è indubbiamente una sostanza azotata, contenente zolfo e cloro nella molecola. Secondo Nencki e Sieber (²) la pepsina sarebbe costituita da una « molecola gigante » in cui entrerebbero a far parte un nucleoproteide, albumosi, acido cloridrico e lecitina. Pekelharing però, che prima (³) aveva pure esso ottenuto un nucleoproteide che considerò come pepsina, in un lavoro successivo (⁴) preparò una pepsina che non conteneva fosforo. L'analisi elementare dei suoi prodotti diede in media le cifre seguenti:

$$C = 52\%; H = 7,07\%; N = 14,44\%; S = 1,63\%; Cl = 0,49\%.$$

La pepsina ottenuta col metodo di Brücke dà alcune ma non tutte le reazioni delle sostanze proteiche, così dà la reazione xantoproteica, precipita con l'acetato basico di piombo e con quello neutro, ma non precipita con la massima parte dei reagenti degli alcaloidi.

Risulta da tutto questo che rimane dubbio se la pepsina sia una sostanza molto affine alle sostanze proteiche o se non debba piuttosto esser considerata come una sostanza proteica vera e propria.

È noto d'altra parte per le ricerche di Langley (⁵) e per quelle di Mees (⁶) che la pepsina viene distrutta per opera della tripsina, cioè dei fermenti proteolitici. Perciò sembra ovvio ritenere che la pepsina stessa sia realmente una sostanza proteica.

Mi è perciò sembrato legittimo il dubbio che — se in realtà la pepsina è una sostanza proteica — essa debba digerire in parte sè stessa. Per accertarmi dell'esattezza di questa ipotesi ho intraprese le ricerche che qui brevemente comunico.

(¹) Lavoro eseguito nel laboratorio di Fisiologia di Torino.

(²) M. Nencki e N. Sieber, *Beiträge zur Kenntniss des Magensaftes und der chemischen Zusammensetzung der Enzyme*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 32, S. 291.

(³) C. A. Pekelharing, *Ueber eine neue Bereitungsweise des Pepsins*. Ibid. Id. 22. S. 233.

(⁴) Lo stesso, *Mittheilungen über Pepsin*. Ibid. Bd. 35. S. 8.

(⁵) J. M. Langley. *On the destruction of ferments in the alimentary canal*. Journal of Physiology, vol. III, pag. 246.

(⁶) L. Mees, *Oved entscheidingen omsetting van degesters fermenter*. Groningen, 1885 (citata in un riassunto).

Mi sono servito a questo scopo della « Pepsina pura in pagliette » di Merck. Questa dà in acqua distillata una soluzione opalescente, torbida, viscosa di reazione neutra; riduce, ma poco intensamente, l'ossido idrato di rame. Dà la reazione del biureto violetta non evidente la soluzione diventa più trasparente per l'aggiunta di idrato sodico e ridiventa torbida con sottile precipitato per l'aggiunta di una soluzione diluita di acido acetico. Anche la soluzione originale in acqua distillata diventa più torbida e si nota un sottile precipitato per l'aggiunta di acido acetico diluito. Con l'acido nitrico dà la reazione xantoproteica.

Non si ha coagulazione al calore in soluzione acida.

Ho voluto innanzi tutto vedere se lasciando la pepsina a sè nel termostato a 40° in presenza di una soluzione di acido cloridrico dall'1 al 5 % si aveva la formazione di peptoni.

Ecco uno di questi esperimenti:

Soluzioni di pepsina in acido cloridrico al 0,5 %.

La soluzione originale non dà la reazione del biureto distinta; da principio non la dà affatto; dopo molto tempo si vede una colorazione giallo-violetta che aumenta col tempo.

Il giorno 29 febbraio 1904 a ore 11 si mette la pepsina nel termostato ancora freddo e si comincia il riscaldamento:

A ore 14. La temperatura del termostato è 34°.

A ore 16. Si preleva un campione; la reazione rosea del biureto leggerissima si ottiene subito.

A ore 16,37. Si preleva un altro campione che si lascia raffreddare: reazione rosea del biureto, abbastanza intensa, si ha immediatamente.

A ore 17,20. Si preleva un terzo campione: si ha immediatamente la reazione rosea del biureto evidentissima e intensa.

A ore 11,45 del giorno seguente. Reazione intensa immediata rosea; l'esperienza si interrompe.

In questo come in tutti gli altri esperimenti analoghi, partendo da un preparato che dava la reazione del biureto molto incerta, si ottiene dopo una permanenza nel termostato di qualche ora una reazione del biureto rosea evidentissima. Ciò dimostra che nella soluzione di pepsina si sono formati peptoni.

Senonchè sarebbe affrettato concludere da ciò che i peptoni provengono dall'autodigestione della pepsina, perchè con la pepsina stessa potrebbero essere commiste altre sostanze proteiche, per quanto ciò sia reso poco probabile dalle reazioni presentate dalla pepsina. In ogni modo ho voluto eliminare questo dubbio purificando la pepsina in due modi diversi:

1) La pepsina è lasciata per 48 ore nel termostato in soluzione cloridrica; si tratta la soluzione con acido fosforico e si neutralizza con acqua di calce, si filtra, il precipitato si scioglie in acido cloridrico e si dializza.

Il liquido così trattato non dà reazione del biureto.

Cito qui dal giornale un'esperienza fatta con questo liquido.

10 marzo 1904, ore 19 $\frac{1}{2}$: la soluzione di pepsina ottenuta col metodo di Brücke — contenente il 2 % di acido cloridrico — si mette nel termostato;

11 marzo, ore 10, dà la reazione del biureto tra violetto e roseo, evidente per quanto debole.

12 marzo, ore 12, dà la reazione del biureto roseo. Si interrompe l'esperimento.

2) La pepsina dopo 48 ore di permanenza nel termostato in soluzione cloridrica si tratta con solfato d'ammonio in sostanza fino a saturazione della soluzione; il precipitato si scioglie e si dializza.

Anche il liquido così ottenuto non dà la reazione del biureto, messo nel termostato in presenza del 2 % di acido cloridrico dà dopo 11 a 24 ore la reazione del biureto rosea evidente per quanto debole.

Da queste due serie di esperienze risulta che, lasciando la pepsina purificata e liberata dalle ultime tracce di altre sostanze proteiche in soluzione cloridrica alla temperatura di 40°, si ha la formazione di peptone. Questo peptone può originarsi unicamente dalla pepsina che si trasforma per autodigestione. Non si può ammettere che altre sostanze proteiche non peptonizzate vengano precipitate insieme alla pepsina, perchè già prima della digestione la « pepsina in pagliette » Merck contiene certamente piccolissime quantità di altre sostanze proteiche, come è dimostrato dalle reazioni che essa dà e principalmente dalla assenza della reazione del biureto. È evidente che nella digestione prolungata per 48 ore fatta in presenza di quantità relativamente grandi di pepsina, tutte le altre sostanze proteiche dovevano essere completamente digerite. Se d'altra parte fossero rimasti degli albumosi non completamente peptonizzati, questi si sarebbero dovuti porre in evidenza dalla prova del biureto, tentata sulla soluzione del precipitato ottenuto col solfato d'ammonio. Mi sembra perciò che si possa concludere che la reazione del biureto era dovuta nei miei esperimenti alla peptonizzazione della pepsina stessa. Certamente con questo metodo la quantità del peptone formato è molto piccola, ma bisogna riflettere che anche la quantità di pepsina che con queste purificazioni si ottiene è piccolissima e che — come vedremo — la pepsina offre una resistenza molto maggiore delle altre sostanze proteiche alla digestione peptica.

Uno studio quantitativo sull'autodigestione della pepsina non è però possibile con questi metodi, ed era d'altra parte conveniente esaminare le modificazioni che la attività della pepsina stessa subisce nell'autodigestione. Ho creduto perciò utile studiare il potere digestivo della pepsina nei vari periodi dell'autodigestione. A questo scopo mi sono servito del metodo di Mett che consiste nel porre piccoli cilindri di circa 2 mm. di luce, in cui si sia fatto coagulare del bianco d'uovo, nel liquido da esaminare e di lasciarveli alla temperatura di 40° per un determinato numero di ore.

Alla fine dell'esperimento si misura la lunghezza del cilindro di bianco d'uovo digerito.

Io ho proceduto come segue:

Fatta una soluzione di pepsina in acido cloridrico dall' 1 al 5 % la divido in due parti, di cui l'una rimane a temperatura ordinaria, l'altra viene posta nel termostato; oppure la soluzione viene posta prima per 48 nel termostato, e poi divisa in due parti di cui l'una rimane nel termostato, l'altra viene posta a temperatura ordinaria. In ciascuna esperienza si prendono ogni giorno, o ogni due o tre giorni, con una pipetta 25 c.³ di ciascuna delle due soluzioni corrispondenti di pepsina, si portano in due becher dove si lasciano finchè abbiano assunta la medesima temperatura. Allora si mettono in ciascuno dei due becher 3-4 cilindri di bianco d'uovo coagulato. Per ovviare per quanto è possibile alle cause d'errore si paragonano i cilindri a due a due; i due cilindri paragonati tra di loro si ottengono tagliando a metà un cilindretto, e ciò per rendere trascurabile il difetto di cilindricità dei tubi in cui è coagulato il bianco d'uovo.

Naturalmente i due cilindri che si paragonano hanno sino a frazioni di millimetro, la stessa lunghezza. I cilindri prima di essere messi nei liquidi digestivi, si misurano con un compasso munito di nonio. I becher con i cilindri si lasciano nel termostato per 24 ore, dopo di che si versa via il liquido digestivo, si lavano i cilindri e si misura con lo stesso compasso la parte rimasta non digerita.

Riporto qui come esempio un esperimento prolungato per molto tempo.

Il 7 marzo 1904 a ore 12 metto nel termostato una soluzione di pepsina in acido cloridrico al 0,4 %, che già era rimasta nel termostato per 48 ore; un'altra porzione della stessa soluzione di pepsina — anche questa digerita già per 48 ore — rimane alla temperatura dell'ambiente (circa 16°) e serve da controllo.

L' 8 marzo 1904 a ore 18,27 prendo 25 c.³ di ciascuna delle due soluzioni e vi metto quattro cilindri per ciascuna a digerire.

Il 9 marzo 1904 a ore 17,45 si interrompe la digestione.

Nella tabella seguente sono notate le lunghezze rispettive dei cilindri di bianco d'uovo coagulato e quelle della parte digerita. In ciascuna linea orizzontale si trovano i dati che si riferiscono ai due cilindri confrontati tra di loro.

Nella colonna verticale *a* si trova la lunghezza dei cilindri posti a digerire nella pepsina di controllo, in quella *b* la lunghezza del cilindro restato alla fine della digestione, in quella *c* la differenza dei due dati precedenti, cioè la lunghezza del cilindro digerito. Nelle colonne *d*, *e*, *f* si hanno i dati corrispondenti per i cilindri messi a digerire nella pepsina restata nel termostato. Nell'ultima colonna *g* abbiamo infine la differenza tra

la lunghezza del cilindro digerito dalla pepsina di controllo e quello del cilindro digerito dalla pepsina restata nel termostato.

Le misure sono date in millimetri.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
15,9	9,4	6,5	15,65	9,6	6,05	0,45
22,8	16,1	6,7	22,5	16,75	5,75	0,95
19,1	12,2	6,9	19,0	13,2	5,8	1,1
22,25	15,9	6,35	21,9	16,4	5,5	0,85

Da questa prima tabella risulta che la pepsina restata nel termostato digerisce alquanto meno di quella di controllo. Ma per avere un reale criterio della diminuzione del potere digestivo della pepsina in esame non bisogna guardare alla differenza in millimetri tra il bianco d'uovo digerito dalla pepsina tenuta nel termostato e quello digerito dalla pepsina di confronto, ma bisognerà fare il rapporto tra la differenza stessa e la lunghezza del bianco d'uovo digerito dalla pepsina di controllo. E poichè il minore potere digestivo dipende da una diminuzione della pepsina dovuta alla sua autodigestione, il rapporto tra questi due numeri (quelli delle colonne *c* e *g*) ci indicherà il rapporto tra quantità di pepsina digerita e quella originale; noi possiamo fare quest'ultima uguale a 100 e abbiamo così per le quattro linee orizzontali della tabella precedente i seguenti quoziendi che chiamerò *quoziendi di autodigestione*.

$$\frac{6,923}{100}, \quad \frac{14,179}{100}, \quad \frac{15,942}{100}, \quad \frac{13,385}{100}$$

e in media

$$\frac{12,607}{100}.$$

Come si vede i quoziendi — fatta eccezione del primo — si corrispondono abbastanza bene; essi significano che in media circa il 12,6 % della pepsina originale ha subito il processo di digestione.

Continuando a tenersi la pepsina nel termostato e ripetendo lo stesso esperimento dopo 101, 125 e 175 ore di permanenza nel termostato si hanno i dati riportati nelle seguenti tabelle; la disposizione dei dati in esse è come per la tabella precedente, solo nella colonna *h* sono aggiunti i quoziendi di autodigestione.

Dopo 101 ore.

L'esperimento comincia a ore 17 del giorno 11 marzo, cessa a ore 14,30 del giorno seguente.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
28,6	24,2	6,4	29,1	25,1	4,1	2,2	$\frac{34,39}{100}$
24,3	18,1	6,2	23,7	19,5	4,2	2,0	$\frac{32,258}{100}$
17,7	11,9	5,8	17,4	13,2	4,2	1,6	$\frac{27,586}{100}$
17,6	12,3	5,3	18,2	14,5	3,7	1,6	$\frac{30,188}{100}$

Media quoziente autodigestione $\frac{31,1}{100}$

Dopo 125 ore.

Principia 12 marzo ore 17,30, finisce 13 marzo ore 17.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
23,5	16	7,5	22,9	18,7	4,2	3,3	$\frac{44}{100}$
15,5	9,1	6,4	15,9	11,8	4,1	2,3	$\frac{35,937}{100}$
23,7	17,2	6,5	23	18,7	4,3	2,2	$\frac{33,846}{100}$
19,4	12,6	6,8	19,4	15,4	4,0	2,8	$\frac{41,176}{100}$

Media quoziente autodigestione $\frac{38,739}{100}$

Dopo 175 ore.

Principia a ore 19,25 del 14 marzo e finisce a ore 17 del 15 marzo.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
23,4	18,3	5,1	24,0	21,4	2,6	3,5	$\frac{68,631}{100}$
21,4	15,8	5,6	21,8	19,1	2,7	2,9	$\frac{51,785}{100}$
17,5	12,4	5,1	17,1	14,6	2,4	2,7	$\frac{52,941}{100}$
12,2	6,8	5,4	12,3	9,3	3,0	2,4	$\frac{44,44}{100}$

Media quoziente autodigestione $\frac{54,45}{100}$.

Se noi esaminiamo i dati di queste tabelle vediamo che col crescere della durata dell'esperimento il quoziente di autodigestione diventa sempre più grande, cioè una quantità sempre maggiore di pepsina viene digerita. Se la quantità di pepsina digerita sia proporzionale alla durata dell'esperimento non posso però dire, non avendo un numero sufficiente di esperimenti prolungati per molto tempo.

Se noi confrontiamo i dati della colonna *c* dell'ultima tabella con quelli delle colonne corrispondenti delle tabelle precedenti vedremo che la pepsina di controllo ha digerito in quest'ultimo esperimento una minor quantità di bianco d'uovo che negli esperimenti precedenti; il che dimostra che anche alla temperatura dell'ambiente (circa 16°) avviene il processo d'autodigestione sebbene molto più lentamente che alla temperatura del corpo umano; e questo corrisponde a quanto si sa della comune digestione peptica. Avendo appunto notata questa autodigestione della pepsina di controllo ho interrotta questa serie di esperimenti.

In questa serie di esperimenti — che ho riportata per la lunga durata — mi sono servito come controllo di pepsina che già era stata per 48 ore a 40°. Ma in altre esperienze ho invece adoperate soluzioni di pepsina non rimaste nel termostato. I risultati di questi esperimenti sono perfettamente analoghi a quelli riportati.

Da queste ricerche risulta che la pepsina lasciata a sè nel termostato in presenza di acido cloridrico perde lentemente della sua attività e che in questo processo si ha la formazione di peptoni. Mi pare perfettamente giustificato considerare questo processo come dipendente dall'attività della pepsina stessa di cui una parte agisce su un'altra peptonizzandola, cioè come una vera autodigestione della pepsina. Questi risultati sperimentalì portano un nuovo contributo alla conclusione che la pepsina sia una vera e propria sostanza proteica.

Quale azione esercitino la temperatura, l'acidità e la quantità stessa della pepsina sul quoziente d'autodigestione, cioè sul rapporto tra la pepsina totale e quella digerita, e come questa cresca col tempo sono argomenti che abbisognano di ulteriori ricerche.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia delle scienze di Lisbona; l'Accademia delle scienze di Nuova York; la Società di scienze naturali di Bonn; la Società zoologica di Tokyo; la Società geologica di Sydney; i Musei di storia naturale di Amburgo e di Nuova York; gli Osservatori di Arcetri e di San Fernando.

V. C.

